底質調査方法

平成２４年８月

環境省 水・大気環境局

はじめに

環境省では、底質中の化学物質等の濃度を把握する場合に活用されることを目的として、昭和50年に「底質調査方法」を策定した。策定当時は、PCBや水銀等による底質の汚染が問題になっており、その実態を把握するため、「底質調査方法」により調査・分析が行われてきた。

「底質調査方法」については、昭和63年に行われた後、長らく改定されていなかったところであるが、水質の環境基準項目等の追加やJISの改定、分析技術の進展等を反映させるため、今般、平成20年度から平成22年度にかけて検討を行い改定した。

今般の改定では、水質の環境基準項目、要監視項目に設定されている項目に加え、海洋汚染防止法で設定されている項目、JIS K 0102 工場排水試験方法で測定方法が改定された項目、自治体へのアンケートにおいて要望があった項目等について検討を行い、最新の知見等を踏まえて、内容を充実させた。

底質は、魚介類等の生息の場であると同時に、水質汚濁に係る化学物質等が蓄積・溶出する媒体であり、水環境を構成する重要な要素である。底質中の化学物質等の正確な濃度を把握することは、水環境の状況の把握のみならず、排出抑制対策の立案やその効果の評価等、水環境を保全していく上で貴重なデータとなるので、底質の調査・分析に当たっては、この「底質調査方法」を活用されたい。

なお、この「底質調査方法」は、あくまでも全国を対象とした一般的な底質の調査・分析の方法を定めたものであり、すべての底質に対して十分対応できるように配慮されているわけではない。したがって、具体的な底質の調査・分析に当たっては、実際の環境条件を的確に把握し、この「底質調査方法」を基に調査・分析方法の妥当性を確認した上で、修正や変更を加えることにより、より良い調査結果を得ることが望ましい。その際は、「底質調査方法」の改善に資するために、調査結果を記した報告書等に修正点や変更点を明示していただきたい。こうした調査結果の蓄積や科学的知見の集積によって、今後、必要に応じて「底質調査方法」の見直しを行いたい。

なお、底質調査方法の作成にあたっては、以下の有識者等からなる検討会を設け、ご指導、ご助言をいただいた。

平成２４年８月
環境省水・大気環境局水環境課

底質調査方法検討会　委員名簿

（敬称略、座長以下五十音順、所属は平成２２年当時）

座長	森田　昌敏	愛媛大学農学部附属　環境先端技術センター　センター長
	小森　行也	独立行政法人土木研究所　水環境研究グループ水質チーム　総括主任研究員
	佐々木　裕子	明治薬科大学　客員研究員
	福島　武彦	筑波大学大学院　生命環境科学研究科　教授
	福嶋　実	愛媛大学　農学部　客員教授
	松村　千里	財団法人ひょうご環境創造協会　兵庫県環境研究センター　安全科学科　研究主幹
	吉永　淳	東京大学大学院　新領域創成科学研究科　准教授

目次

Ⅰ　底質採取法 1
1.　採取時期 1
2.　採取地点 1
2.1　概況調査 1
2.2　精密調査 1
3.　採取方法 2
4.　採取時に実施すべき事項 2
5.　採取時の試料の調製 2
6.　採取フローシート 3
7.　試料採取容器、固定方法、保管方法 3
8.　（参考）間隙水の抽出方法について 5
9.　（参考）酸素消費速度 6

Ⅱ　分析方法 8
1.　結果の表示 8
2.　精度管理 8
2.1　精度管理の考え方 8
2.2　内部精度管理（共通事項） 8
2.3　外部精度管理 16
2.4　その他精度管理に関する事項 16
2.5　試験法別留意事項 20
2.5.1　重量法 20
2.5.2　容量法 21
2.5.3　pH 測定 21
2.5.4　吸光光度法 22
2.5.5　原子吸光光度法 23
2.5.6　ICP 発光分光法 24
2.5.7　イオンクロマトグラフ法 26
2.5.8　ガスクロマトグラフ質量分析法（揮発性有機化合物） 27
2.5.9　ガスクロマトグラフ質量分析法（農薬、有機化合物等） 28
2.5.10　ICP 質量分析法 29
2.5.11　ガスクロマトグラフ法 30
2.5.12　高速液体クロマトグラフ法（HPLC） 31
3.　分析試料の調製 32
3.1　湿試料 32
3.2　風乾試料 33
3.3　乾燥試料 34
3.4　凍結乾燥試料 35
4.　一般項目 36
4.1　乾燥減量 36
4.2　強熱減量 37
4.3　泥分率 38
4.4　水素イオン濃度（pH） 40

4.5　酸化還元電位（ORP） 42
4.6　硫化物 43
4.7　過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（CODsed） 47
4.8　窒素 51
4.8.1　全窒素 51
4.8.1.1　中和滴定法 51
4.8.1.2　インドフェノール青吸光光度法 56
4.8.2　アンモニア態窒素 59
4.8.2.1　中和滴定法 59
4.8.2.2　インドフェノール青法 61
4.8.3　亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素 63
4.8.3.1　亜硝酸態窒素 63
4.8.3.2　硝酸態窒素 65
4.9　りん 68
4.9.1　全りん 68
4.9.2　りん酸態りん 72
4.10　全有機炭素（TOC） 78
4.11　シアン化合物 81
4.11.1　4-ピリジンカルボン酸－ピラゾロン吸光光度法 81
4.11.2　ピリジン－ピラゾロン吸光光度法 86
4.12　ふっ素 88
4.12.1　ふっ素化合物 88
4.12.1.1　ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度法 88
4.12.1.2　イオン電極法 90
4.12.1.3　イオンクロマトグラフ法 93
4.12.2　ふっ素（全分解）（炭酸ナトリウム融解法） 96
4.13　ヘキサン抽出物質 99
4.13.1　ヘキサン抽出物質（重量法） 99
4.13.2　（参考法）ヘキサン抽出物質中の鉱油等の定性分析方法 101
4.14　全有機塩素化合物 108
5.　金属 114
5.1　カドミウム 114
5.1.1　フレーム原子吸光法 114
5.1.2　電気加熱原子吸光法 121
5.1.3　ICP 質量分析法 124
5.1.4　ICP 発光分光分析法 128
5.2　鉛 131
5.2.1　フレーム原子吸光法 131
5.2.2　電気加熱原子吸光法 132
5.2.3　ICP 質量分析法 133
5.2.4　ICP 発光分光分析法 135
5.3　銅 138
5.3.1　フレーム原子吸光法 138
5.3.2　電気加熱原子吸光法 139
5.3.3　ICP 質量分析法 140
5.3.4　ICP 発光分光分析法 142
5.4　亜鉛 145
5.4.1　フレーム原子吸光法 145
5.4.2　電気加熱原子吸光法 146
5.4.3　ICP 質量分析法 147

5.4.4　ICP 発光分光分析法 149
5.5　鉄 152
5.5.1　フレーム原子吸光法 152
5.5.2　電気加熱原子吸光法 153
5.5.3　ICP 質量分析法 154
5.5.4　ICP 発光分光分析法 156
5.6　マンガン 159
5.6.1　フレーム原子吸光法 159
5.6.2　電気加熱原子吸光法 160
5.6.3　ICP 質量分析法 161
5.6.4　ICP 発光分光分析法 163
5.7　ニッケル 166
5.7.1　フレーム原子吸光法 166
5.7.2　電気加熱原子吸光法 167
5.7.3　ICP 質量分析法 168
5.7.4　ICP 発光分光分析法 170
5.8　モリブデン 173
5.8.1　電気加熱原子吸光法 173
5.8.2　ICP 質量分析法 174
5.8.3　ICP 発光分光分析法 176
5.9　ひ素 178
5.9.1　ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法 178
5.9.2　水素化物発生原子吸光法 182
5.9.3　ICP 質量分析法 185
5.9.4　水素化物発生 ICP 発光分光分析法 187
5.10　セレン 190
5.10.1　水素化物発生原子吸光法 190
5.10.2　ICP 質量分析法 192
5.10.3　水素化物発生 ICP 発光分光分析法 194
5.11　アンチモン 196
5.11.1　水素化物発生原子吸光法 196
5.11.2　ICP 質量分析法 199
5.11.3　水素化物発生 ICP 発光分光分析法 200
5.12　クロム 203
5.12.1　クロム（酸抽出） 203
5.12.1.1　電気加熱原子吸光法 203
5.12.1.2　ICP 質量分析法 204
5.12.1.3　ICP 発光分光分析法 206
5.12.2　総クロム（全分解） 208
5.12.2.1　アルカリ融解－吸光光度法 208
5.12.2.2　ICP 質量分析法 212
5.12.2.3　ICP 発光分光分析法 214
5.12.3　六価クロム（吸光光度法） 216
5.13　ほう素 218
5.13.1　炭酸ナトリウム融解－メチレンブルー吸光光度法 218
5.13.2　ICP 質量分析法 221
5.13.3　ICP 発光分光分析法 223
5.14　水銀 226
5.14.1　総水銀 226
5.14.1.1　硝酸－過マンガン酸カリウム還流分解法 226

5.14.1.2 硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム分解法 230
5.14.2 アルキル水銀（Ⅱ）化合物 232
5.14.2.1 アルカリ処理－トルエン抽出法 232
5.14.2.2 アルカリ処理－ジチゾントルエン抽出法 237
5.15 ベリリウム 243
5.15.1 電気加熱原子吸光法 243
5.15.2 ICP 質量分析法 244
5.15.3 ICP 発光分光分析法 246
5.16 バナジウム 248
5.16.1 電気加熱原子吸光法 248
5.16.2 ICP 質量分析法 249
5.16.3 ICP 発光分光分析法 251
5.17 ウラン 253
5.17.1 ICP 質量分析法 253
6. 有機化合物 255
6.1 揮発性有機化合物（VOC） 255
6.1.1 パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ質量分析法 255
6.1.2 ヘッドスペース－ガスクロマトグラフ質量分析法 264
6.2 農薬 267
6.2.1 農薬 267
6.2.2 有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレン 275
6.3 界面活性剤 284
6.3.1 陰イオン界面活性剤 284
6.3.1.1 メチレンブルー吸光光度法 284
6.3.1.2 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS） 290
6.3.2 非イオン界面活性剤 295
6.3.2.1 ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤（臭化水素酸分解法） 295
6.3.2.2 ノニルフェノールエトキシレート（高速液体クロマトグラフ法） 299
6.4 ポリ塩化ビフェニル（PCB） 303
6.4.1 パックドカラム－ガスクロマトグラフ法 303
6.4.2 キャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ法 312
6.4.3 キャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ四重極形質量分析法 316
6.4.4 キャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ高分解能形質量分析法 322
6.5 有機スズ化合物 326
6.5.1 プロピル誘導体化法 326
6.5.2 （参考法）エチル誘導体化法 335
6.6 多環芳香族炭化水素 342
6.7 ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン 351
6.8 フタル酸エステル類 357
6.9 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA) 366
6.10 アルキルフェノール類、ビスフェノールＡ及びクロロフェノール類 372
6.10.1 トリメチルシリル誘導体化法 372
6.10.2 エチル誘導体化法 380
6.11 エストラジオール類 387
6.11.1 エストラジオール類（メチル誘導体化－ガスクロマトグラフ質量分析法） 387
6.11.2 エストラジオール類（ペンタフルオロベンジル誘導体化－ガスクロマトグラフ－負イオン化学イオン化質量分析法） 395
6.12 1,4-ジオキサン 402
6.13 フェノール 406
6.14 ホルムアルデヒド 412

Ⅰ　底質採取法

1.　採取時期

底質中に含まれる物質が、水利用に悪影響を及ぼす時期を含めることを原則とし、当該水域において水質調査が予定されている場合は、水質調査の実施時期に合わせることが望ましい(1)。

頻度は、原則年 1 回以上行うものとする。ただし、季節的変動等、考慮すべき物質については採取回数の適宜増加が望ましい(2)。

注(1)　窒素・りんについては夏季に当該水域の植物プランクトンの増殖（内部生産による有機物の増加）やそれに伴う底層の貧酸素化による溶出が起こる。よって、夏季は底質が最も水質と相互に影響しうる時期であり、この時期を含めて調査をすることが望ましい。

注(2)　農薬については散布時期を考慮して、必要に応じて、年 2 回以上とする。

2.　採取地点

2.1　概況調査

海域、湖沼においては、調査対象水域の規模及び予想される汚染の程度に応じて均等メッシュ（通常 2～6km）で採取地点を設けるものとする(1)。

河川及び水路においては環境基準点を基本としながら、流域の特性に合わせて採取地点を適宜増加することが望ましい。

2.2　精密調査

海域、湖沼においては、調査対象水域に均等メッシュ（通常 200～300m）で採取地点を設定するものとし、河口部等の堆積汚泥の分布状況が変化しやすい場所等においては、必要に応じて地点を増加するものとする(1)。

河川及び水路においては、幅の広いときにあっては均等メッシュ（通常 50m）で、幅の狭いときにあっては、流下方向数十 m（通常 50m）ごとに汚泥の堆積しやすい場所を採取地点とし、水域の状況等により適宜地点を増加する。

注(1)　ダイオキシン類等の調査で、調査方法が別途マニュアル等で定められているものは、それに従う

3.　採取方法

Ⅰ2．の各採取地点において、エクマンバージ型採泥器またはこれに準ずる採泥器(1)によって、原則底質表面から 10cm 程度の底質を３回以上採取し、それらを混合して試料とする。

なお、深さ方向の調査が必要な場合には、アクリルパイプ等を用いて柱状採泥を行い、柱状試料を各層から採取することとする。表層の情報を得たい場合には、底質表面から 10cm 程度の底質を混合したものを試料とする。なお、採取は１回でも差し支えない。

注(1)　エクマンバージ型採泥器での採取が困難な場合は、これに準ずる採泥器を使用するものとし、底質の状態、採取層厚等の情報を記録する。

4.　採取時に実施すべき事項

採取日時、採取地点（図示すること）、採取方法（使用した採泥器の種類、大きさ）、底質の状態（堆積物、砂、シルト等の別、色、ORP、臭気等）は直ちに観測測定し記録する。また、柱状採取の場合は、コアの深さも記録する。なお、調査の目的に応じてその他の項目を適宜追加する。

採取地点の主な物理化学的情報等（水分、強熱減量、粒度組成、全有機炭素、硫化物等）を分析することが望ましい。

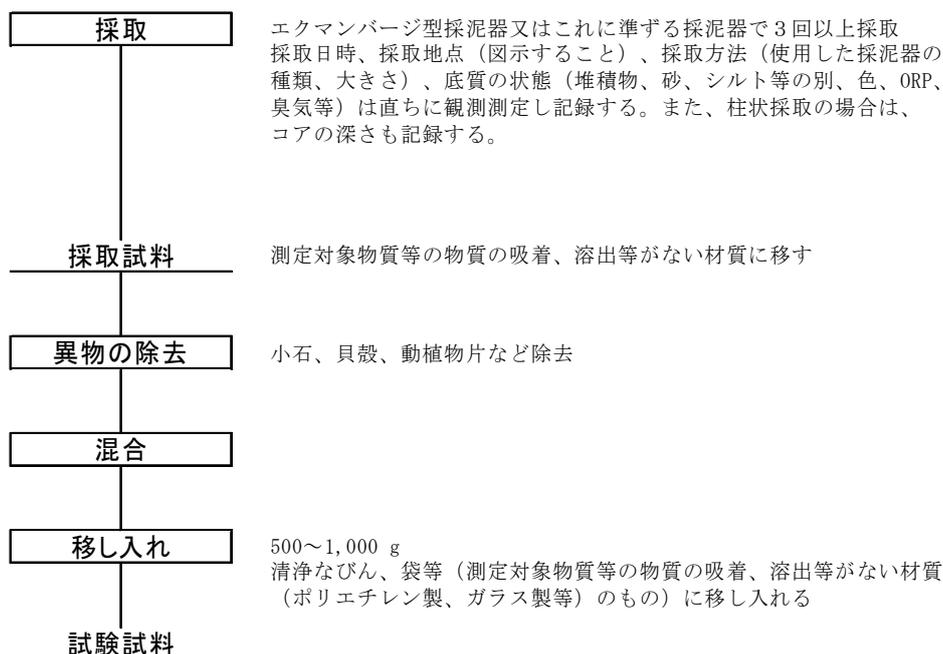
5.　採取時の試料の調製

採取試料を清浄なバット等（測定対象物質等の物質の吸着、溶出等がない材質（ポリエチレン製、ステンレス製等）のものを使用する）に移し、小石、貝殻、動植物片などの異物を除いた後、均等に混合し、その 500～1000g を清浄なびん、袋等（測定対象物質等の物質の吸着、溶出等がない材質（ポリエチレン製、ガラス製等）のもの）に入れて 4℃以下に保冷して、実験室に持ち帰るものとする(1)(2)。

試料はできるだけ速やかに分析する。直ちに分析が行えない場合には、遮光した状態において 4℃以下で保存することとする。

注(1)　硫化物は不安定で空気にさらされると揮散したり酸化したりするので、亜鉛アンミン溶液を加え、現地で固定する。この保存方法をとった場合でも、できるだけ速やかに分析を行う。固定方法の詳細をⅡ4.6 硫化物に示す。

注(2)　揮発性有機化合物（VOC）の試料採取は、他の対象項目の分析試料とは別試料として取り扱う。採泥器で採取した試料は、採泥器内で水切りを行い、小石、貝殻、動植物片など目視できる異物を含まないよう混合して、速やかにガラス製容器等に移し入れ空隙が残らないよう密封する。

6.　採取フローシート

7.　試料採取容器、固定方法、保管方法

試料採取容器、固定方法、保管方法について表Ⅰ7-1 に例を示した。

表Ⅰ7-1　分析項目別の試料容器・試料保管方法例

分析項目	試料容器の種類(1)	固定方法	保管方法(2)
Ⅱ4.1　乾燥減量 Ⅱ4.2　強熱減量 Ⅱ4.3　泥分率 Ⅱ4.4　水素イオン濃度（pH）	ポリエチレンビン，ガラスビン	無処理	4℃あるいは凍結保存
Ⅱ4.5　酸化還元電位（ORP）	（ポリエチレンビン，ガラスビン）		現場測定を原則とする。（採取せざるを得ない場合は4℃あるいは凍結保存）
Ⅱ4.6　硫化物	ポリエチレンビン，ガラスビン(3)	亜鉛アンミンによる固定	4℃保存
Ⅱ4.7　COD Ⅱ4.8　窒素 Ⅱ4.9　りん Ⅱ4.10　全有機炭素 Ⅱ4.11　シアン化合物 Ⅱ4.12　ふっ素	ポリエチレンビン，ガラスビン	無処理	4℃あるいは凍結保存
Ⅱ4.13　ヘキサン抽出物質	ガラスビン	無処理	4℃あるいは凍結保存
Ⅱ4.14　全有機塩素化合物	ポリエチレンビン，ガラスビン	無処理	4℃あるいは凍結保存

表 I 7-1　分析項目別の試料容器・試料保管方法例

分析項目		試料容器の種類(1)	分析項目	試料容器の種類(1)
II 5	金属（ほう素を除く）	ポリエチレンビン，ガラスビン	無処理	4℃あるいは凍結保存
II 5.13	ほう素	ポリエチレンビン	無処理	4℃あるいは凍結保存

表 I 7-1　分析項目別の試料容器・試料保管方法例（つづき）

分析項目		試料容器の種類(1)	固定方法	保管方法(2)
II 6.1	揮発性有機化合物（VOC）	ガラスびん(3)	無処理	4℃の冷暗所保存。試料容器をチャック付ポリエチレン袋等で密封し、逆さま（口が下向き）の状態にしておく。
II 6.2	農薬（農薬、有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレン）			
II 6.3	界面活性剤等			
II 6.4	PCB			
II 6.5	有機スズ化合物			
II 6.6	ベンゾ[a]ピレン、スチレン２量体及びスチレン３量体			
II 6.7	ベンゾフェノン 4-ニトロトルエン	ガラスびん	無処理	4℃あるいは凍結保存
II 6.8	フタル酸エステル類			
II 6.9	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHA）			
II 6.10	アルキルフェノール類、ビスフェノールA及びクロロフェノール類			
II 6.11	エストラジオール類			
II 6.12	1,4-ジオキサン			
II 6.13	フェノール			
II 6.14	ホルムアルデヒド			

注(1)　試料容器にはポリエチレンびんまたはガラスびんを用いる。容器は使用前に、水道水で洗浄し、更に JIS K 0557 に規定する A1 の水で十分に洗浄する。金属元素及び有機物を試験する試料を採取する場合は水での洗浄後、必要に応じて温硝酸(1+10)や温塩酸(1+5)で洗い、更に A2 または A3 の水で十分に洗浄する。試料容器は一般に新品を用いる。前に使用した状態によって、次の試験に影響がない場合には、再使用することができる。

微量有機化合物を分析するための試料容器ガラスびんの洗浄は次のとおりである。洗剤、水、アセトン、ヘキサンの順で洗浄した後、200℃で 2 時間以上加熱し、放冷後密栓する。洗浄の際の汚染を避けるためブラシは使用しない。

注(2)　分析は試料採取後直ちに行う。分析を直ちに行えない場合の保管方法を示す。

注(3)　空隙が残らないよう密封する。

8.　（参考）間隙水の抽出方法について

底質の間隙水を測定することは、その近傍の水環境を把握するために重要であるので、参考として抽出方法を記載する。

間隙水を底質から抽出する方法として、遠心分離法、加圧ろ過法、透析膜法、吸引法の 4 つに大別される。

遠心分離法、加圧ろ過法は、底質を採取してから操作を行うため、目的成分が変質する可能性がある。その点、透析膜法、吸引法は現場で直接採取できるのでその可能性が少ない。

しかし、干潟など水深のない地点では、調査時間に限定されなければ透析膜法が最善であるが、水深がある程度ある地点では、泥深があいまいになり採取者によるバラツキが起こりやすい。

このようにどの方法も一長一短があるため、測定する項目や調査目的によって抽出方法を選ぶ必要がある。

a)　遠心分離法

柱状採取した試料（コアサンプル）の上下を密栓し、現場泥温付近に保って速やかに実験室に持ち帰る。コアサンプルの直上水をサイホン・ピペットで抜き取り、必要な泥層を各層から採取する。採取した底質は、密閉製容器を用いて保存する。

保存時間はできるだけ短く、採取後速やかに抽出処理を行う。

遠心沈殿管（遠沈管）は、密栓のできるもの（ステンレス製、樹脂製、ガラス製で分析に際し、汚染、吸着を受けないもの）を用い、現場泥温付近で 3,000～5,000rpm、20 分程度（上澄水が透明になるまで）遠心分離を行う。ガラス製遠沈管を用いる場合は 3,000 回転までとし、それ以上の回転数の場合はステンレス、樹脂製等を用いる。

遠心分離後、上澄水を速やかに密栓をすることができる容器に移し、分析はできるだけ速やかに行う。

上澄水が濁っている場合には、上澄水をあらかじめろ紙を装着したろ紙ホルダーを接続しておいたガラス製注射筒に移し、注射筒の内筒を押し、ろ液を分取し、間隙水の試料とする。

b)　加圧ろ過法

遠心分離法と同様にして実験室に持ち帰ったコアサンプルの直上水をサイホン・ピペットで抜き取り、必要な泥層を各層から採取する。採取した底質は、密閉性容器を用いて保存する。

保存時間はできるだけ短く、採取後速やかに抽出処理を行う。

内部をテフロンコーティングしたステンレス製の容器を用い、現場泥温付近で油圧、ガス圧もしくは、ボルト方式により加圧ろ過した溶液を間隙水の試料とする。

c)　透析膜法

蒸留水を満たした透析膜のバッグをサンプラーにセットし、現場において、堆積層に挿入する。

間隙水の濃度と平衡になるよう一定時間放置後、間隙水の試料とする。

d)　吸引法

現場において、堆積層（砂質層のみに適用）に多孔性のパイプまたはエアストーンを挿入し、浸透水を注射筒や減圧ろ過器等を用いて吸引し間隙水の試料とする。

抽出方法の詳細は、参考図書を参照

参考図書

半田暢彦：湖沼調査法，初版，古今書院，東京，1987，pp127
西条八束･三田村緒佐武：新編湖沼調査法，初版第三刷，講談社ｻｲｴﾝﾃｨﾌｨｸ，東京，1997，pp205－206
寒川喜三郎･日色和夫：最新の底質分析と化学動態，初版，技報堂出版，東京，1996，pp28－39
増澤敏行：沿岸環境調査マニュアル，初版，恒星社厚生閣，東京，1986，pp74－77

9.　（参考）酸素消費速度

(1)　試験方法の概要

底質中の有機物等が分解されるとき、底層水中の溶存酸素（ＤＯ）が消費される。汚濁の程度によっては底層水中の溶存酸素が少ない貧酸素水塊が発生する。このような底層水の貧酸素化は底生生物の生息環境の悪化のみならず、底質からの栄養塩類の溶出も促進することとなる。よって、底質環境を調査する上で、底質の酸素消費量（以下、ＳＯＤ；sediment oxygen demand という）の把握は重要である。

通常、ＤＯの消費は底質の表面と接触する底層水の間で起こると考えられるため、ＳＯＤは、底質表面積当たりの酸素消費量（mgO/m^2）として表す。また、単位時間当たりのＳＯＤを酸素消費速度（mgO/m^2/h または mgO/m^2/d）として表す。

酸素消費速度の試験手法として様々な方法が用いられるが、大きく分けて、現地連続観測による試験と、室内試験に分けられる。現地連続観測による試験は、近年測定機器の開発や手法の確立がなされたことにより、底質環境をかく乱せずにリアルタイムで測定できるため、より信頼性の高い結果が得られるとされ、全国各地で測定が行われている（遠藤ら、2010）。一方の室内試験は、柱状コアを採取して実験室で試験を行うもので従来から用いられてきた手法である。試験条件の設定が現地連続観測による試験より容易であることが利点として挙げられる。

現地連続観測による試験と室内試験の差異については、入江ら（2007）が、採取本数や採泥厚、試験結果等を比較し、大きな差異は認められなかった旨報告している。

ここでは室内試験による酸素消費速度試験方法の例を参考として示す。

(2)　器具及び装置

a)　**柱状コア**：内径 10cm、高さ 50cm のアクリル製のパイプ
b)　**シリコン栓**：柱状コアの上下を密閉できるもの
c)　**溶存酸素計（ＤＯメーター）** (1)：隔膜電極式や、蛍光式のもの
d)　**かくはん装置**：コア内に入れた試験水を底質表面がかく乱しないようにかくはんできるもの。マグネチックスターラー等。
e)　**恒温装置**：柱状コア中の水温を一定温度に保てるもの（恒温室または恒温槽等）
f)　**ばっ気装置**：試験水中のＤＯ濃度を調整できるもの

注(1)　溶存酸素計自体が酸素を消費する機種があるので、その影響の無い機種を選ぶこと。

(3)　試料採取

①　現場の底質の表面をかく乱しないように柱状コアを挿入し、底質表面から深さ 15cm 以上の採泥厚となるよう底質サンプルを採取する。試料は 1 地点当たり 2 本以上採取すること。
②　採取した柱状コアの上下をシリコン栓で密栓し、氷冷して速やかに試験室に搬入する。
③　別に試験水として現場の水が必要な場合は必要な量を採水しておく。

(4)　試験操作

①　試験水(2)(3)をばっ気装置によりばっ気し、溶存酸素濃度を調整する(4)。
②　恒温装置内(3)に柱状コアを設置し、柱状コア内の直上水を a)で溶存酸素濃度を調整した試験水に、底質表面をかく乱しないように入れ替える。
③　ＤＯメーター及びかくはん装置を取り付け、図Ⅰ9-1 に示したような酸素消費速度試験装置を組む。
④　かくはん機により試験装置内の試験水をかくはん(4)し、ＤＯメータにより試験水の溶存酸素濃度の変化を経時的に記録する。時間を横軸に、ＤＯ濃度から求めたＤＯ量を縦軸に取っ

た経時変化図から酸素消費速度を算出する。

⑤　試験終了後、底質中のベントス（底生生物）について、その大まかな量や種類など概要を記録する(6)。

注(2)　現場の水を使用する場合は懸濁物が溶存酸素を消費する可能性もあるため、ろ過したものを使用する。

注(3)　現場環境により近い状態を再現するため、観測時の塩分、水温を用いて試験する。試験中は水温が概ね一定であることを確認する。

注(4)　試験水の酸素濃度は、現場の酸素濃度よりやや高めの濃度を設定し、実験中に現場の酸素濃度帯が含まれるようにする。

注(5)　かくはん機の使用で、採取底質が巻き上がらないように留意する。

注(6)　実験装置のコア内の底泥中にマクロベントス等が生息している場合があり、それが大量の場合にはその影響を無視できない。

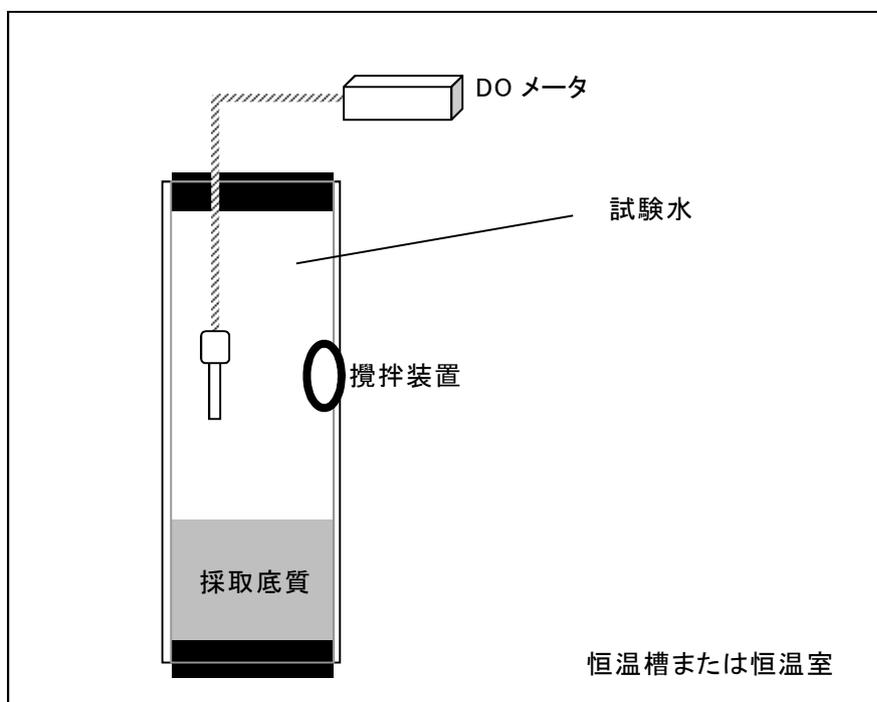



図 I 9-1　酸素消費速度試験装置の例

入江政安、窪田勇輝、中辻啓二、西田修三(2007)：都市海浜における底質の非一様性を考慮した酸素消費量の推定，海岸工学論文集，第 54 巻，pp.1026-1030

遠藤雅実、鯉渕幸生、藤田昌史、鈴木準平、小倉久子、飯村晃、大畑聡、磯部雅彦(2010)：東京湾における底泥酸素消費と微生物群集構造の関係，土木学会論文集 B2（海岸工学），Vol.66，No.1，pp.1036-1040

Ⅱ　分析方法

1.　結果の表示

原則として、Ⅱ4.1 乾燥減量の操作を行って得られた乾燥試料当たりの濃度（mg/kg、μg/kg または mg/g）で、有効数字を 2 桁とし、原則として 3 桁目以下を切り捨てる。ただし、乾燥試料当たりの計算に用いる乾燥減量は有効数字を 3 桁とする。

2.　精度管理

2.1　精度管理の考え方

底質調査方法には、測定方法として重量法、容量法、吸光光度法、原子吸光光度法、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法など種々の方法が採用されている。また、測定しようとする底質試料は、目的成分以外に多くの有機物、無機物を含んでおり、精度良い測定を行うには、最適な試験方法の選択とともに日常の分析精度管理が重要である。

分析精度管理は、内部精度管理と外部精度管理に分けることができる。内部精度管理は、

①標準作業手順書（SOP）

②分析方法の妥当性評価（バリデーション）

③測定値の信頼性の評価

によって実施される。

測定分析機関においては、分析方法を、各機関の環境・装置の整備状況・分析者の技術力に応じて、具体的に分かりやすい SOP を作成し、周知徹底しておく。

底質調査方法の各分析項目の分析方法については、検証試験等によって確認したものを中心に提示している。実際の底質試料への適用に際し、測定分析機関においては、事前に SOP を作成すると同時にその妥当性（自社の技術で正確な分析が可能であることの確認）についても検討しておく必要がある。

また、日常の測定値の信頼性を管理するためには、分析方法の前処理、測定操作においてチェックすべき項目を設定し、確認評価を行うことが必要である。

外部精度管理としては、外部機関が実施する精度管理試験に参加し、測定技術の確認評価を行う。

2.2　内部精度管理（共通事項）

底質調査方法は、重量法からガスクロマトグラフ質量分析法まで種々の測定方法が用いられるため、その精度管理方法は異なってくる。特徴的事項は個別に記載するが、共通な事項については下記に示す。

(1)　標準作業手順書（SOP）

SOP は、器具の取扱い、標準溶液取扱い、試薬調製方法、試料分取方法、前処理方法、分析機器取扱い及び、各工程の記録方法など全分析作業に係る手順をテキスト化したものである。SOP の記述には、分析者が SOP に従って分析工程を進めれば、得られたデータの品質をぶれさせない程度の細かさが要求される。その機関の分析に従事する者の誰が行っても同じデータが得られるよう記述することが望ましい。特に、品質に影響を及ぼす操作については確実に記述する。

記述内容を以下に示す。

a)　試料採取・運搬用器具等の準備、メンテナンス、保管及び取扱い方法

対象物質に適した試料の採取方法、保冷等の保管方法、使用器具の洗浄方法、採取容器の種類・洗浄方法等

b)　分析用試薬類の準備、保管及び取扱い方法

測定に使用する試薬の純度（メーカーを含む）、調製方法、保管方法（保冷等）、使用期限等

c)　標準物質等の準備、標準溶液の調製、保管及び取扱い方法

検量線等に使用する標準溶液の保証（トレーサビリティの確保）

d)　各前処理方法の操作の手順

使用器具の種類・洗浄方法等

前処理操作の具体的な手順

e)　分析装置の測定条件の設定、調整、操作手順

計算方法、装置の維持管理

f)　分析方法全工程の記録（使用するコンピュータのハード及びソフトを含む）

測定記録の管理保管方法

g)　安全管理

高圧ボンベを使用する場合の保管方法、取扱方法

毒物、危険物の管理

前処理室・分析室の換気

廃棄物の管理

健康診断

(2)　分析方法の妥当性評価（バリデーション）

各分析項目を分析するにあたって、まず、適切な試料採取、分析室環境、使用する器具･機材、試薬類、分析装置を選定し、分析方法も含めた妥当性を評価することが必要である。

各分析方法は、検証試験等によって確認したものを中心に提示している。測定分析機関においては、認証標準物質や標準物質の添加回収試験等を実施して、実際に分析可能かを事前評価した後に、その分析方法を採用しなければならない。認証値あるいは回収率が想定した範囲に入っていない場合、前処理、測定・分析の各作業手順や分析室内環境、器具･機材、試薬類（標準物質含む）、分析装置を点検して原因を究明してから再度確認を行う。

a)　試料採取、分析室内環境、器具･機材、試薬類及び機器管理

（ア）試料採取

試料の採取にあたっては、調査の目的に対して適切な精度を保ち、かつ代表性のある試料を採取し、試料間の相互の汚染（クロスコンタミネーション）に留意しながら、必要に応じ、混合、固定化、異物除去等の処理を行う。

運搬と保管に際しては、外部汚染や分解、吸着等に留意し、試料品質の維持に努めなければならない。

（イ）分析室内環境

測定対象物質によっては、野外環境よりも室内の濃度が高い場合があり、測定に重大な影響を及ぼす可能性がある。器具・機材の洗浄、乾燥、保管、試料調製、前処理、計測等を行う室内については、事前に空気中の対象物質濃度の実測やブランク試験により、室内環境の汚染が試料の測定に影響を及ぼさないことを確認しておく。問題があればその原因を追究し、回避する対策を取る必要がある。

（ウ）器具・機材類

器具、機材類は、破損しにくいもので、測定を妨害する成分の溶出がなく、揮散、付着・吸着、分解等による損失がない、もしくはそれが洗浄等によって回避できる材質・形状のものを選択する。たとえば、容器内壁に付着しやすい物質に対しては、有機溶媒や酸による洗浄で付着の回収が容易にできるよう、凹凸が少なく平滑な面を持つ材質・形状が望ましい。揮発性物質では蓋や接合部の気密性、光分解性物質では遮光性への配慮が不可欠である。また、洗浄後の保管にあたっては、測定対象物質に応じた適切な管理を行う。

計量に用いる器具特に体積計（メスフラスコ、メスシリンダー、ホールピペット、メスピペット等）はＪＩＳに準拠したものを用いて、常に正確に計量を行うことを心がける。また、使用目的に応じた精度の体積計を使用する。

マイクロピペットは、使用開始時に容量に差がないかを確認する。

（エ）試薬類

試薬類は、適切な品質・純度をもつものを準備し、操作ブランク試験や添加回収試験を通して、妨害成分の有無を確認する。特に微量成分の測定においては共存する不純物、分解物、添加物等が測定を妨害する可能性が高く、製造ロットや使用履歴を管理簿に記録しておく。また、保管中、とりわけ開封後の品質の劣化に注意する必要がある。

標準物質については、その信頼性確保のために可能な限り計量法第 134 条に示されるトレーサビリティの保証された標準物質、標準溶液を用いることが望ましい。pH 標準溶液、金属等の標準溶液としては、国家標準にトレーサブルな標準溶液「計量標準供給精度に基づき供給されている JCSS（Japan Calibration Service System）のロゴ付証明書が添付されている標準溶液」（計量法第 144 条）を使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。

調製した試薬、標準溶液等は、変質、劣化が生じない期間を確認し、使用期限を設定し使用する。滴定に使用する標準溶液は、使用前に標定しファクターを確認する。

（オ）機器管理（性能確認）

機器により管理すべき項目が異なるが、安定性、分解能、標準物質に対する応答性、感度等の性能の確認、及び維持管理が必要である。

装置ごとに機器管理の手順書を作成し、始業時点検、終業時点検の方法、定期的な機器メンテナンスの方法を記載する。

b)　分析方法

分析方法の妥当性評価は実試料を分析する前に実施すべきで、精度管理に必要不可欠な事項であり、以下の項目が挙げられる。

（ア）装置検出下限値確認

分析に用いる測定装置が、分析方法に記載されている検出下限値や定量下限値を満足するか否かは、装置検出下限値（IDL）を算出することで判断する。

IDL は標準溶液の繰り返し測定による分析値のバラツキに基づき算出する。検量線作成用標準溶液の最低濃度（定量下限値付近）、もしくはシグナル/ノイズ（S/N）比が 5～15 程度に相当する標準溶液を通常 7 回、可能であればそれ以上繰り返して測定し、得られた分析値から標準偏差（s）を求め、次式より装置検出下限値を求める。

$$IDL = 2 \times s \times t(n-1, 0.05)$$

ここで、IDL は装置検出下限値、t(n-1, 0.05)は危険率5%、自由度n-1 のt 値（片側）、sは標準偏差である（表Ⅱ2.2-1参照）

標準溶液の繰り返し分析の値は正規性を示していることが前提となるので、繰り返しの分

析値の中にはずれ値など異常値と判定される値が得られた場合は、装置の再調整を行い、測定し直さなければならない。

試料採取量、最終試験液量、分析装置への導入量等から、IDL の試料換算濃度を求め、この値が各分析方法の分析の目的に応じた検出下限値以下であることを確認する。もし、これを満足しなければ、装置の再調整等などによって原因を解消する。また、装置の感度が改善しない場合は、試料の供試量を増やす、試料濃縮率を高めるなどによって、分析の目的に応じた検出下限値の達成が可能か否かを検討する。

装置定量下限値（IQL）は、IDL の算出に用いた標準偏差 s の 10 倍値とする。

$$IQL = 10 \times s$$

（イ）分析方法検出下限値確認

定量下限値付近の濃度をもつ試料を用いて、所定の操作により分析し、得られた分析値を試料濃度に換算する。この操作を7回以上繰り返して、その時の標準偏差から次式により分析方法の検出下限値を求める。

$$MDL = 2 \times s \times t(n-1, 0.05)$$

ここで、MDLは分析方法の検出下限値、t(n-1, 0.05)は表Ⅱ2.2-1に示す通り、危険率5%、自由度n-1のt値（片側）、sは標準偏差である。

表Ⅱ2.2-1　Studentのt分布におけるパーセント点（危険率5%、片側）

繰り返し回数(n)	自由度(n-1)	t(0.05,n-1)、片側
7 回	6	1.943
8 回	7	1.895
9 回	8	1.860
10 回	9	1.833

ここで求めたMDLが各分析方法の分析の目的に応じた検出下限値を満足していることを確認する。満足できない場合は、分析装置の再調整を行う。また、試料量を増やしたり、測定用試料液をより濃縮することなどで対応してもよいが、その手順を記録しておく。

MDLは、使用する分析装置やその操作条件により異なるため、これらに変更があった時など必要に応じて、MDLを求め、分析の目的に応じた検出下限値を満足していることを確認する。

また、試料中の含有濃度が高すぎたり、低すぎる場合は適切なMDLが算出できないので、試料の選定や試料調製は以下に従う。

①　MDL算出用試料の選定

MDLの算出に用いる試料は可能な限り対象物質や妨害物質を含まないものから選定する。含有量が不明の場合は、実試料と同量の試料を供試して、所定の前処理、試験液の調製を行い、実測で確認する。操作ブランク値も含め、含有濃度が分析の目的に応じた検出下限値の5倍以内であり、妨害物質も不検出であれば、MDL算出用の試料とすることができる。

②　試料の調製

操作ブランク試験およびMDL算出用試料の分析結果に応じ、次のいずれかで試料を調製する。

・操作ブランク試験およびMDL算出用試料の分析の結果、対象物質が検出されない（分析の目的に応じた検出下限値以下）場合

選定した試料に対象物質を分析の目的に応じた検出下限値の5倍程度の濃度となるよう添加し、必要に応じて所定量のサロゲート物質を添加して、十分に混合し均一化させ、所定の前処理、試験液の調製を行い、分析値を求める。MDLの算出は7 回以上の繰り返し分析の結果が根拠となるので、調製試料の均一性が重要となり、一連の繰り返し分析に供試できる充分量を、一時期に調製することが望ましい。

・操作ブランク試験またはMDL算出用試料に対象物質が検出され、その濃度が分析の目的に応じた検出下限値の5 倍を超えない場合

選定した試料に対象物質を添加するが、添加後の分析値が分析の目的に応じた検出下限値の5 倍程度の濃度となるよう添加量を調整する。添加後は上記の通りとする。但し、対象物質の添加により人為的なバイアスが生じる可能性が高いと判断される場合には、対象物質の添加は行わず、選定した試料をそのまま繰り返し分析に供してもよい。

なお、操作ブランク試験などにおいて対象物質が検出され、その濃度が分析の目的に応じた検出下限値の5倍を超える場合は、MDLの算出は行わず、溶媒、試薬、器具類の見直し等により、その原因を取り除く。

③　調製試料の分析

調製試料は所定の方法で抽出から前処理、試料液調製、測定に至る全操作を行い、分析値を求める。1回の分析に供試する調製試料の量は実試料と同じとし、繰り返しは最低7回行い、MDL算出の基礎データとする。

分析方法の定量下限値（MQL）はMDLの算出に用いた標準偏差s の10 倍値とする。

$$MQL = 10 \times s$$

このMDL、MQLは、前処理や測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常にMQLが目標定量下限以下であるよう管理しなければならない。また、試料濃縮率を考慮したMDL、MQLは、試料量、前処理操作（濃縮比）により異なるため、試料ごとに算出する必要がある。

（ウ）検量線（直線性と範囲）

検量線は通常　5段階以上の濃度の標準溶液を分析し作成する。

①　絶対検量線法

内標準物質またはサロゲート物質を用いない分析方法にあっては、実試料の測定の都度、併行して5段階以上の検量線作成用標準溶液を測定し、対象物質の濃度と応答値の関係、すなわち絶対検量線法の検量線を作成する。実試料を分析する場合には、検量線作成用標準溶液の中間程度の濃度の標準溶液を、一連の分析の開始、中間および終了時の3回以上（連続測定数が多い場合には、10試料に1回程度）測定し、対象物質の応答値の変動が20%以内であることを確認する。

②　内標準法で相対感度係数を用いない場合

内標準法による分析方法の場合で、使用する分析装置固有の相対感度係数（RRF：Relative Response Factor）を算出しない場合は、実試料の分析の都度、併行して5段階以上の検量線作成用標準溶液を分析し、濃度比と応答比の関係から検量線を作成しなければならない。実試料を分析する場合には、検量線作成用標準溶液の中間程度の濃度の標準溶液を、一連の分析の開始、中間および終了時の3回以上（連続測定数が多い場合には、10試料に1回程度）測定し、対象物質の応答値の変動が20%以内であることを確認する。

③　内標準法で相対感度係数を用いる場合

内標準法による分析方法の場合で、予め使用する分析装置固有のRRFを求める場合、各検量線作成用標準溶液を3回以上繰り返して分析し、対象物質とそれに対応させる内標準物

質（またはサロゲート物質）の濃度比と応答比（ピーク面積比など）の関係から、次式によりRRFを算出する。

RRF＝　（Cis/Cs）　×　（As/Ais）

ここで、Cis：　標準溶液中の内標準物質の濃度、Cs：　標準溶液中の測定対象物質の濃度、As：　標準溶液中の測定対象物質の応答値、Ais：　標準溶液中の内標準物質の応答値である

各検量線作成用標準溶液の分析で得られたRRFの平均値が、実試料分析時の検量線確認の基準となるが、RRFの平均値を指標にして相対標準偏差が5%以内の変動におさまるよう装置等の設定条件をあらかじめ検討する必要がある。また、検量線データから最小自乗法で一次回帰直線を求め、その傾きを基準のRRFとすることができるが、切片が限りなく0（ゼロ）に近いことを確認する。なお、維持管理等による分析装置の動作状況の変化、あるいは新たな標準溶液の調製などがあった場合には、同様の標準溶液の繰り返し分析によって基準となるRRFを新たに算出しなければならない

実試料の分析開始時には、2～3 濃度の検量線作成用標準溶液を分析してRRFを求め、その値が基準のRRFに対して20%以内の変動であることを確認する。これを超えて変動する場合は、原因を取り除き、再度標準溶液を分析してRRFを確認する。

実試料の分析開始後は、想定される試験溶液中の濃度と同程度の標準溶液を定期的に測定し、RRFが20%以内の変動であることを確認する。

また、GC/MS やLC/MS の利用にあっては、内標準物質との保持比の変化が± 2%以内であることを確認する。

（エ）認証標準物質の分析あるいは添加回収試験

認証標準物質がある分析項目については、5 回以上の繰り返し分析を実施する。認証標準物質のない分析項目については、試料と同じあるいは類似の試料を用いて、対象物質について 5 回の添加回収試験を行い、添加回収率を求めておく。有機化合物類においては対象物質を水またはアセトンを用いて希釈した標準溶液を定量下限の 10 倍量程度を試料に添加して十分に混合した後、60 分間以上放置してから添加回収試験を開始する。

（オ）操作ブランク試験

操作ブランク試験は空試験ともいい、試験溶液の調製または分析機器への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境(1)を設定するために行うものである。

操作ブランク値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、検出下限値が大きくなって測定値の信頼性が低下する。したがって、操作ブランク値は極力低減を図る。

注(1)　室内で使用する試薬、建材等に含まれる物質の放出等による汚染とともに、高濃度を含有する試料による汚染が考えられる。

(3)　測定値の信頼性の評価

a)　前処理の信頼性

（ア）操作ブランク

目的成分により使用する機器、器具、試験や溶媒が汚染している場合には、正の誤差を生ずる。この場合、分析操作が適切に行われているならば、一定のゲタをはいた測定値（相加誤差）となる場合が多い。これは、ブランク試料を測定することによって補正することができる。相加誤差は、標準添加法によっては補正することはできない。

操作ブランク値は分析値に影響がないよう極力低減を図り、試料濃度への換算値が目標定量下限値以下になるよう管理する。試験頻度は、10 試料ごとに 1 回、または 1 日に 1 回（測定試料が 10 試料以下）が目安である。

（イ）二重測定

試料採取、前処理操作及び装置分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した 2 つ以上の試料について同様に分析する。頻度は 10 試料ごとに 1 回程度の割合で実施する。測定対象物質に対して、2 つ以上の測定値の差が平均値に比べて 30%(2)以下（$\left| (C_1 - C_2) / \frac{(C_1 + C_2)}{2} \right| \times 100 \leqq 30$）であることを確認する。測定値の差が大きいときは、その原因を精査、チェックし、再度測定する。

注(2)　定量下限値付近の GC/MS を用いた測定においては、30%を目安にするが、測定機器、測定方法、測定濃度により管理すべき幅が異なる。それぞれの項目において繰り返し測定を行い、管理幅を設定する。

（ウ）日常の精度管理用試料によるチェック（$\bar{x}-R$管理図法）

日常の精度管理用試料として、各測定分析機関で均一化した試料を調製しておき、これを用いた測定結果を、$\bar{x}-R$管理図で管理する。$\bar{x}-R$管理図は一連の検体の測定と同時に、まったく同様な操作で 2 回分析した精度管理用試料の測定値の平均値とその差を時系列的にプロットとしたものである。

平均値（$\bar{x}$）の変動は、標準溶液の変化、器具や試薬の汚染、測定装置の感度の変化、測定技術の更新などの因子を反映し、差（R）の変動はその日のピペッテングなど分析操作の精度や測定装置の安定度などを反映している。

この管理図で、$\bar{x}$とRが一定の範囲に落ち着いた時これを安定状態と呼ぶ。管理図上に平均値（$\bar{x}$）の平均値を中心として標準偏差の 3 倍の位置（99%以上の試料が含まれる）に 2 本の管理検体線を引き、この安定状態を管理する。限界線内に測定値が得られる限り、この測定結果はある種の安定状態にあると考え、この範囲から逸脱した数値が得られた場合、測定結果に何らかの異常があったと考え、対策をとる必要が生じる。

（エ）認証標準物質によるチェック

測定分析機関においては、分析方法を変更するときや分析担当者の変更で初めて分析を実施する際の精確さの確認、あるいは、日常の精度管理用試料の真度の管理に用いることができる。

日常の精度管理用試料の$\bar{x}-R$管理図で成分濃度が徐々に変化した場合、その変化が分析操作に由来するものか、精度管理用試料の変質によるものかの区別がつかない。認証標準物質を用いれば、両者の区別を容易につけることができる。

b)　測定装置の信頼性

（ア）測定装置の維持管理

性能維持が分析担当者の役目として、測定装置の性能維持が重要である。

（イ）検量線の作成と直線性の確認

定量下限値付近の濃度を検量線の最低濃度とし、直線性が成立する範囲において 5 段階以上の濃度をもつ標準溶液を調製し測定する。

分析誤差の原因となる干渉やマトリックス効果などの有無の確認し、補正または回避の可能性、信頼性の確認を行う。特に、マトリックス効果により、標準溶液と感度が異なる場合が多いので、標準添加法などでチェックを行うことが望ましい。

（ウ）装置の安定性

1 日に 1 回以上、定期的に（10 試料に 1 回程度）検量線の中間程度の濃度の標準溶液を測定して、測定対象物質または内標準物質の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。測定対象物質と内標準物質との強度比である相対感度でみると、検量線作成時に比較して±20%の範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

GC や LC を用いる分析装置において、分離カラムの劣化等によって保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い期間の変動（通常、1 日に保持時間が±5%以上、内標準物質との保持比が±2%以上）に対しては、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。分離カラムの劣化等によって長期にわたり徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよい。

（エ）ストックサンプルによる確認

各測定分析機関で分析結果の分かっている前処理済みの試料（例えば、前のバッチで測定を行い値が判明している試料を変質しない様に保存しておいたもの）を測定することで、測定装置の信頼性のチェックを行う。

(4)　データの管理及び評価

a)　試料採取に関する記録

試料採取時の記録は、測定結果を判断する上で重要である。

Ⅰ.4　「採取時に実施すべき事項」の事項に加え特に河川においては、天候（特に雨量）、流量のデータ、採取地点の近傍の状況、流入河川、排水の有無を記録、整理し測定データとともに管理する。

b)　測定操作の記録

測定時の記録は、測定結果の良否の判断に重要である。以下の情報を記録し、整理・保管しておく

- 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正及び操作
- 容器等の取り扱い及び保管の状況
- 採取対象の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）
- 試料溶液調製条件
- 分析装置の校正及び操作
- 測定値を得るまでの各種の数値

c)　測定結果の確認

報告書等に取りまとめた報告値に対する複数者によるチェック（転記ミス、計算ミス、ケアレスミスのチェック）は、分析毎に実施する。

また、関連項目との相関等の関係、試料の性状、採取地点の状況等から測定結果の妥当性を判断し、測定結果とする。

d)　異常値、欠測値の取り扱い

測定時の精度管理において、分析機器の感度の変動が大きい場合、または二重測定の結果が大きく異なる場合等は、測定値の信頼性に問題があると判断される。これは、個々の測定値に関するだけではなく測定結果全体の評価に影響を及ぼす。

また、測定結果が試料採取地点の過年度の結果、近傍地点の結果と著しく値が異なる場合（例えば、過去 5 年間の平均値の標準偏差の 3 倍を超えるものなど）、試料採取、測定上で問題がなかったか①試料採取の関する記録、②測定操作の記録を点検し、測定結果の妥当性を判断する必要が生じ、測定結果に疑義がある場合は再分析を行い確認する必要がある。

試料採取時の状況、保管、測定操作において問題が生じ、異常値や欠測値が出た場合、その

経緯を十分に検討し、記録に残し、以後の再発防止に役立てることが重要である。（是正措置）

2.3　外部精度管理

(1)　ISO/IEC17043：2010 に基づく技能試験への参加

(2)　国、自治体等公共機関が実施する精度管理調査への参加

外部機関が実施する精度管理試験に参加し、測定技術の確認を行う。外部精度管理において、平均値から差がある場合は、内部精度管理では見つからない誤差要因があることが考えられる。要因の検討を行い、保証値のついた標準試料等を用いて正しい測定ができるよう、分析技術の精度向上に努める。

2.4　その他精度管理に関する事項

その他精度管理(3)に関しては、次の事項を定めておくこととする。

(1)　教育訓練に関する事項

分析に従事する者の技術レベルの向上。環境測定分析士等の資格試験により分析技術レベルの確認を行うとよい。

(2)　不適合に関する事項

機器の不具合、汚染等による測定ミスへの対応（是正措置等）

(3)　予防処置

不適合事例が生じないよう事前処置を行なう。

(4)　内部監査

組織として測定部門とは別に、測定値の妥当性を評価する品質管理の部門を置くことが望ましい。また、定期的に内部の精度管理システムが十分機能しているか確認する。

(5)　外部委託精度管理

これらの測定を外部測定分析機関に依頼する場合、発注者責任として、信頼性の確保は重要な事項であり、依頼した機関における精度管理状況を確認する必要がある。外部委託時の精度管理の詳細は「環境測定分析を外部に委託する場合における精度管理に関するマニュアル」（平成 22 年 7 月環境省）に従う。底質調査に適合する事項の概要を示す。

a)　実施体制・精度管理についての事前調査

委託候補機関に依頼する環境測定分析を行う能力が十分あることの確認（文書の提出等により確認する）。確認内容の例を表Ⅱ2.4-2 に示す。

b)　委託期間中における調査・確認

委託機関から提出された実施計画書等の確認内容の例を表Ⅱ2.4-3 に、試料採取立会時の確認内容の例を表Ⅱ2.4-4 に、試験室への立入等の確認内容の例を表Ⅱ2.4-5 に示す。

c)　結果（測定値等）の確認

委託機関からの分析結果（測定値）に対して、その結果の妥当性の確認及び異常値への対応の確認内容の例を表Ⅱ2.4-6 に示す。

注(3)　ISO/IEC17025 の技術的要求事項においては、要員、施設及び環境条件、試験・校

正方法及び方法の妥当性確認、設備、測定のトレーサビリティ、サンプリング、試験・校正品目の取扱、試験・校正結果の品質保証、結果の報告を定めるよう求めている。測定業務においては、試料の採取から報告書を作成するまでが品質保証、精度管理の対象となる。分析を正確に行っても、試料の採取のミス、報告書での記載ミスがあってはその結果は間違いとなる。

表Ⅱ2.4-2　事前調査時の確認内容（例）

	項目	確認内容
1	測定項目・測定方法・分析機器・検出下限値	・測定項目ごとに、測定方法、使用する分析機器の名称、測定時の検出下限値、定量下限値が整理されているか ・採用している測定方法や定量下限値が、委託元の要求と合致しているか
2	組織機構図	・測定分析に係る組織図が明確になっているか
3	従業員名簿	「2」の組織図と整合し、以下の内容が記載されているか ・責任者、品質管理者、試料採取者、測定担当者 ・担当する業務、経験年数 ・資格（環境計量士（濃度関係）、技術士（環境部門）、環境測定分析士等）
4	試験室と配置図	下記の内容等が記載されているか ・前処理室と機器分析室等は区分されているか ・環境測定分析を行うために十分な広さが確保されているか ・室内汚染防止の措置（ドラフト、局所排気設備）が講じられているか ・分析機器等、主要な機器が配置されているか ・試料を保管する設備（冷蔵庫等）はあるか
5	機器一覧表	・媒体・測定項目ごとに採取、前処理、測定に使用する各機器について記載があるか。 ・機器の名称、性能、保有数量が記載されているか ・分析機器については、「1」及び「4」と整合しているか
6	SOP 等の文書リスト	測定に関するSOP が整備されているか 試料採取、試料の前処理、測定方法（すべての測定項目)、試料の取扱（輸送、保管、識別等を含む）、機器(装置・器具)の保守管理、試薬・標準物質の管理、記録管理規定等が整備されているか 品質マニュアル、文書管理、記録の管理、分析結果の品質保証
7	認定等取得状況	以下の認定等を取得しているか 計量証明事業所、特定計量証明事業所、環境省ダイオキシン類環境測定受注資格、ISO9001、ISO/IEC17025等
8	環境測定分析の受注実績及び同種の測定の実施実績	・媒体・測定項目ごとの測定実績が記載されているか
9	内部精度管理に関する規定	・内部精度管理の方法、実施頻度等を規定しているか ・内部精度管理の試験結果の検討方法、評価基準を超えた場合の是正処置について規定しているか
10	内部精度管理の実施実績とそれぞれの結果の評価	・[9]で規定した内部精度管理の実施実績の確認
11	外部精度管理調査への参加実績	委託元が実施している外部精度管理調査、環境測定分析統一精度管理調査、ISO/IEC 17043 に基づく技能試験等への参加実績
12	外部精度管理調査の結果と評価	・「11」で挙げられた外部精度管理調査の結果の良否 ・問題があった場合の是正処置等の有無

表Ⅱ2.4-3　実施計画書の確認内容（例）

	項目	確認内容
1	組織	・品質管理の部門が整備されているか ・測定の責任者は、環境計量士（濃度関係）、技術士（環境部門）、環境測定分析士（2 級以上）のいずれかの資格を有しているか ・測定値を複数名でチェックする体制となっているか
2	測定スケジュール	・試料採取から試験室までの試料の輸送が遅滞なく遂行できるスケジュールとなっているか ・期限内に測定を終了できる内容となっているか
3	設備、機器、試薬等の管理	必要となる機器を確保しているか また、地点・項目ごとに必要な採取容器、採取器具が確保されているか 以下の管理等を行っているか ・コンタミネーション（試料の汚染）対策をしているか ・使用する器具等を清浄に保つ環境を有しているか ・機器を適切に管理、校正しているか ・測定に必要なレベル（グレード）の試薬や溶媒を使用し、使用期限を定めて保管・管理しているか ・標準試薬のトレーサビリティを確保しているか
4	SOP	すべてのSOP は、各種の公定法、JIS、測定マニュアル及び環境省通知等に準拠しているか SOP には、以下の内容が含まれているか ・測定項目及び測定方法の名称 ・試料の採取・保存方法及び使用する器具 ・試薬、標準液等の選択、調製方法、試料の調製方法、機器の操作方法 ・測定機器等の維持管理方法 ・測定機器等を高濃度試料の測定に用いる場合に、測定の精度が適正に保たれなくなることを防止するための対策 ・測定により得られた値の処理方法 ・測定に関する記録の作成要領
5	精度管理の内容	内部精度管理、外部精度管理の実施内容が記載されているか
6	評価基準	内部精度管理の評価基準等は適切となっているか ・操作ブランク及びトラベルブランクの評価基準は適切か ・標準液のファクターは適切か ・検量線の範囲と直線性は適切か ・二重測定の差の評価基準は適切か ・チェック標準液の測定値の評価基準は適切か ・回収率の評価基準は適切か ・既知濃度の範囲内か ・検出下限値は仕様書を満足しているか
7	外部精度管理	外部精度管理調査への参加予定が記載されているか 参加予定者は適切か

表Ⅱ2.4-4　試料採取時の確認内容（例）

	項目	確認内容
1	採取作業者	採取責任者が立会っているか
2	採取場所・日時	実施計画書どおりの場所・日時で採取しているか 前日及び当日の天候や周辺の状況等から採取地点が通常の状態であることを確認しているか
3	試料採取方法	採取器具・容器等は、適切なものを用いているか ・洗浄し、必要に応じてブランクの確認を行っているか ・揮発性有機化合物を測定対象とする場合には、密閉容器等に入れているか

		採取器具・容器等は、適切な取扱がされているか ・採取時までの保管方法、採取時の取扱は適切か 基本情報（例えば、天候、水温、気温、泥温、試料の外観、採取地点の状況等）を測定・観測しているか 採取方法は、実施計画書どおりの方法で行われているか 分析に支障がない量の試料を採取しているか ・必要に応じて二重測定や再分析の分も採取しているか
4	保存	試料採取後の保存方法は適切か ・ガラス容器等に採取した場合、破損等がないように対処しているか ・試料採取後直ちに分析を行わなければならない項目については、直ちに測定しているか（例えば、酸化還元電位等は直ちに測定しているか） ・冷暗所保存が必要な媒体・項目については、冷暗所保存しているか 保存処理が必要な媒体・項目については、適切な保存方法がとられているか（例えば、硫化物）
5	記録	用紙等への記録を適切にしているか ・採取地点名、日時等を記録しているか ・基本情報（例えば、天候、水温、気温、泥温、試料の外観、採取地点の状況、採取担当者等）を記録しているか 採取した試料への記録を適切にしているか ・記録は試料の識別が可能となっているか ・記録の方法は適切か（ラベル等の貼り付け、瓶や袋に直接記録、その他適切であるか） 必要に応じて、採取時の写真を撮っているか

表Ⅱ2.4-5　試験室立入時の確認内容（例）

	項目	確認内容
1	試験室	試験室の配置や分析機器等は、事前に提出された資料と合っているか 汚染されることがないよう配慮しているか ・VOC 測定の近くで有機溶剤を使用していないか ・酸分解等を行う場所で金属を含む異物による汚染がないか ・土壌、底質、廃棄物試料の乾燥室では、試料の汚染がないか 試験室を整理・整頓し、清浄に保っているか
2	機器等	SOP どおりに測定機器等の日常点検、維持管理を行っているか。また、その内容が記録されているか 使用器具は十分に洗浄しているか
3	試薬	試薬は薬品戸棚、薬品庫で保管されているか 冷暗所保管の必要な試薬は、冷暗所保管となっているか 標準液は管理（用時調製、有効期限、保存条件等）されているか 上記のほか SOP どおりに試薬等の管理がなされているか
4	試料	試料は媒体・測定項目ごとにSOP に記載された方法（冷暗所等）で保管されているか 試料は識別（ラベル等）されているか
5	試験操作	SOP どおりの操作（試薬の調製、測定方法等）で実施しているか
6	精度管理の実施状況	実施計画書どおりに内部精度管理調査、外部精度管理調査を実施しているか 精度管理調査の結果は得られているか 精度管理調査の結果が満足していなかった場合に適切な是正措置がとられているか
7	記録	過去の測定の記録が整理・保存されているか

表Ⅱ2.4-6　測定結果の確認内容(例)

	項目	確認内容
1	適切な分析操作であるかの確認	分析結果報告書には、試料採取日、測定開始日、測定終了日が記録されているか 試料採取時の記録（必要に応じて写真）がなされているか 測定方法が記載され、適切な方法であるか（実施計画書とおりであるか） 検出下限値が記載され、適切な値であるか（実施計画書とおりであるか） 操作ブランク等の結果が記載され、毎回とも適切な値であるか 検量線が記載され、毎回とも適切であるか チャート類（クロマトグラム等）が記載され、適切であるか（適切なピークであるか、読み取り間違い等ないか） 分析結果の算出に用いた計算式に問題ないか 内部精度管理が行われ、それらの結果は評価基準を満足しているか 。
2	分析結果の妥当性 の確認	下記を考慮して、分析結果は妥当であるか ・試料採取地点の状況 ・過去の結果（経年的な傾向） ・一般的な結果 ・基準値等との比較
3	異常値への対応	分析結果が実施計画書等で定義している異常値に該当するか ・基準値等を超過 ・過去の結果と比較して異なる ・その他の定義 異常値であるかを確認する ・上記1「適切な操作であるかの確認」 ・上記2「分析結果の妥当性の確認」 ・委託機関に原因究明等をさせる

2.5　試験法別留意事項

共通事項に記載した以外に、それぞれの分析方法において考慮すべき事項を以下に示した。

2.5.1　重量法

項目：乾燥減量、強熱減量、泥分率、ヘキサン抽出物質及び試料の分取

(1) 標準作業手順書（SOP)

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

①測定重量に適したひょう量・感量を持つ天秤の選定

②容器等の恒量の確認

③乾燥機、マッフル炉の温度確認

④放冷の方法（デシケーター等)

⑤測定試料の恒量の確認

(2) 分析方法の妥当性評価

①基準分銅による天秤の性能確認

定期的に基準分銅を用いて指示値が許容範囲であることを確認する。

②設置場所・防振対策

（3）測定値の信頼性評価

①操作ブランク試験

ヘキサン抽出物質については、測定バッチ毎に1検体実施

②二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

2.5.2　容量法

項目：過マンガン酸による酸素消費量（CODsed）、硫化物、窒素の中和滴定法

（1）標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

①標準溶液調製方法

標定頻度、濃度範囲の確認（ファクターが一定の範囲にあること）

滴定に用いる既知濃度溶液のトレーサビリティの確保。

②容量測定器具（ビュレット、ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定

容量分析においては、容量測定器具の選定・管理は重要であり、必要に応じてJIS K 0050 付属書5による確認を行う。

③CODsedにおける分解温度（湯浴温度）管理

④滴定の方法（注意点の詳細はJIS K 0050　付属書4）

⑤硫化物における亜鉛を含む廃液・廃棄物管理

（2）分析方法の妥当性評価

①全窒素、アンモニア態窒素の蒸留装置は、室内で使用されるアンモニア試薬の影響を受けない場所に設置するとともに、操作前に空蒸留を行い経路内に付着した可能性があるアンモニアを除去した後、測定を実施する。

②分析方法検出下限値確認

滴定法における検出下限値は、ビュレットの最小読み取り量や指示薬等が変色する滴定溶液の量に規定される。

（3）測定値の信頼性の評価

①操作ブランク試験

硫化物、窒素（中和滴定）については、測定バッチ毎に1検体実施

②二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

2.5.3　pH測定

項目：pH

（1）標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

①標準溶液

pH測定に用いる標準溶液は、JCSS認証のものを用いる。

ゼロ校正を行う中性りん酸塩標準溶液とスパン校正を行うしゅう酸塩、フタル酸塩、ほう

酸塩、炭酸塩の標準溶液がある。スパン校正の標準溶液は、測定対象の pH により選択する。

②pH 計の校正

pH の測定では、測定前にゼロ校正とスパン校正を行う。

使用前にあらかじめ pH 計の電源を入れておき、検出部は水で繰り返し洗浄し清浄にしておく。

ゼロ校正とスパン校正を交互に行い、型式 0、Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型において、それぞれ± 0.005、± 0.02、± 0.05、± 0.1 で標準溶液が測定温度で示す値に一致するまで校正を繰り返す。

（2）分析方法の妥当性評価

計量法において pH 計は検査・検定を受けたものを使用することとなっており、定期的に検査・検定を受けたものを使用する。

（3）測定値の信頼性の評価

①二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について二重測定を行い、定量濃度に有意な差がないことを確認する。

2.5.4　吸光光度法

項目：窒素（全窒素、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素）りん（全りん、りん酸態りん）、シアン、ふっ素、ヒ素（ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法）、ほう素（メチレンブルー吸光光度法）、六価クロム

（1）標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

①標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合 JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

②器具

容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定を行い、必要に応じて JIS K0050　付属書 5 による確認を行う

ほう素の測定では、ガラス器具は使用しない。ポリエチレン等の樹脂製の器具を用いる。

③検量線

検量線は、標準溶液濃度に対する吸光度が直線性を示す範囲で使用する。

標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

④試薬の管理

ヒ素の測定ではクロロホルム、ほう素の測定では 1,2-ジクロロエタンを使用する。揮発性有機化合物の測定に影響しないよう、また、排水管理に留意する。

（2）分析方法の妥当性評価

①装置の管理については、JIS K 0115 吸光光度分析通則に準じて実施する。

・波長の正確さ

低圧水銀ランプ又は重水素放電管から放射される輝線の強度が極大になる波長を確認し、それらに与えられた波長表示置からの偏りを確認する。

・測光正確さ

標準物質の吸光度を測定し、その測定値と校正値との差で表す。標準物質としては、NIST の二クロム酸カリウム溶液や光学フィルターがある。

・ベースライン安定度等を定期的に確認する

②濃度と吸光度の確認

一定濃度の吸光度は、発色温度等により多少変動するが、概ね同じ値を示す。変動幅の基準を設け、検量線の傾きを管理する。

③分析方法下限値の確認

検量線標準液を繰り返し測定した実験標準偏差の３倍に相当する濃度として算出する。

検出下限＝３×（機器出力値の標準偏差）/（検量線の傾き）

（3）測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

2.2（2）b)（エ）に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

硫化物等の還元物質を含む底質では、六価クロムは還元され回収率が低下する。

鉄、マンガン、亜鉛等底質に多量に存在する元素の確認には、認証標準物質を用いるとよい。

②操作ブランク

試験室の作業環境中には、試薬として使用されるアンモニア、硝酸等が存在していることが多く、器具等への付着には十分注意する。使用前の器具の洗浄、蒸留装置の空蒸留等を行うなど、操作ブランクの低減に努める。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差が無いことを確認する。

2.5.5　原子吸光光度法

項目：金属、水素化物発生原子吸光法（As,Se,Sb)、還元気化原子吸光法（Hg)

（1）標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

①標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合、JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

②容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定

必要に応じて JIS K 0050　付属書５による確認

③検量線

検量線は、標準溶液濃度に対する吸光度が直線性を示す範囲で使用する。原子吸光の場合、低濃度では直線性を示すが、高濃度領域では様々な原因により直線性を示さない。　標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

④共存物質の影響の抑制

フレーム原子吸光法では、キレート剤による抽出操作を行い目的物質の分離を行い測定する。

電気加熱原子吸光法の場合、干渉抑制剤（マトリックスモディファイヤー）として硝酸パラジウム、硝酸マグネシウム等を用いる。

⑤標準添加法

電気加熱原子吸光法は、共存物質の影響が大きいため標準添加法を主とする。

⑥原子化条件の設定

電気加熱原子吸光法では、元素により最適な原子化温度が異なる。測定元素の灰化、原子化等の温度条件を確認する。

⑦水素化物発生装置

ひ素、セレン、アンチモンについては水素化を行う際の装置の最適条件（流量等）を確認する。

（2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0121 原子吸光分析通則に準じて実施する。

①安定性の確認

測定の開始時、終了時又は一定間隔で適当な濃度の標準溶液を測定し、その出力値が変動しないことを確認する。

原子吸光装置の安定性だけでなく、水素化物発生装置の安定性も確認する。水素化発生装置の安定性には、試料、試薬の液流量、キャリヤーガス流量が関係する。

②分析線の確認

装置の波長自動設定機能等を用いて、分析線の最適波長に設定する。この場合、最も感度の高いスペクトル線を設定するのが一般的であるが、試料濃度によっては比較的感度の低いスペクトル線を用いても良い。

ランプ電流は、光源ランプの輝線スペクトル強度、検出器の特性等を考慮し、良好な SN 比が得られる電流値を設定する。

③分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2（2）b)（イ）に従う。

（3）測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

2.2（2）b)（エ）に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

電気加熱原子吸光法においては、共存する物質による影響が大きく、添加回収試験においてマトリックスモディファイヤーの添加条件等を確認する。

②操作ブランク

測定項目の中には、鉄、アルミニウム、亜鉛など、室内で使用されている元素があり、操作の途中で混入する恐れがある。操作ブランクが高くなる場合には正確な測定ができない。器具の洗浄法をはじめ、操作中の混入の原因を確認し対処する。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

④ラボコントロール試料

認証標準物質または、測定値が確認されている自社調製試料を定期的に測定し、測定結果に有意な差がないことを確認する。

2.5.6　ICP 発光分光法

項目：金属、水素化物発生 ICP 発光分光法（As,Se,Sb）

（1）標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

①標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合 JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

②容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定

必要に応じて JIS K 0050　付属書 5 による確認

③試料溶液の調製

ICP 発光分光法の測定では、測定溶液の液性が影響する。検量線作成用溶液と測定試料溶液の液性は出来るだけ一致させる。

④分析線の選定

分析線の選定にあたっては、目的元素の発光線の中から、目的とする測定範囲に適する発行強度を与える発光線を選択する。また、共存物質による各種干渉（妨害）がある場合には、干渉のない別の発光線を使用する。

⑤検量線

ICP 発光分光法の標準溶液濃度に対する発光強度の関係は比較的広範囲で直線性を示すが、測定範囲付近で検量線を作成し、標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

⑥内標準法

一定濃度の内標準元素を含み、分析対象元素濃度が異なる検量線作成用溶液を 5 濃度以上調製する。この検量線作成用溶液を用い、内標準元素に対する分析対象元素の発光強度比と分析対象元素の濃度との関係線を作成して検量線とする。この検量線を用いて発光強度比に対応する試料溶液中の分析対象元素の濃度を求める。

（2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0116 発光分光分析通則に準じて実施する。

①安定性の確認

装置を 30 分程度、暖機運転しプラズマが安定した後、取扱説明書に従い装置の最適化を確認する。

測定の開始時、終了時又は一定間隔で適当な濃度の標準溶液を測定し、その出力値が変動しないことを確認する。

②波長校正

測定する元素の波長と分光器の波長を一致させる。全波長範囲を調整することが望ましく、調整にはアルゴンの発光線、水銀ランプからの発光線又は短・中・長波長の元素を含んだ調整溶液を用いる。

③分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2（2）b)（イ）に従う。

（3）測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

2.2（2）b)（エ）に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

水素化発生操作における、予備還元操作は共存する鉄の影響を考慮する。添加回収試験を実施し、予備還元が十分行われることを確認する。

②操作ブランク

測定項目の中には、鉄、アルミニウム、亜鉛など、室内で使用されている元素があり、操作の途中で混入する恐れがある。操作ブランクが高くなる場合には正確な測定ができない。

器具の洗浄法をはじめ、操作中の混入の原因を確認し対処する。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

④ラボコントロール試料

認証標準物質または、測定値が確認されている自社調製試料を定期的に測定し、測定結果に有意な差がないことを確認する。

2.5.7　イオンクロマトグラフ法

項目：ふっ素、全有機塩素化合物

（1）標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

①標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合 JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

メーカーが認証する市販のイオンクロマトグラフ用混合標準溶液を使用しても良い。

②容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定

必要に応じて JIS K 0050　付属書 5 による確認

③試料溶液中妨害成分の除去

カラムに悪影響を与える成分又は定性、定量を妨害する成分がある場合は、ろ過、カートリッジカラム等を用いた除去を行う。

（2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0127 イオンクロマトグラフ分析通則に準じて実施する。

①ベースラインの安定性の確認

一定時間内のドリフトが一定範囲内で安定していることを確認する。

②ノイズレベルの安定度の確認

測定装置の検出下限が確認できるベースラインノイズで安定していることを確認する。

③分離度の確認

混合希釈標準溶液(1mg/L)を用いて、各イオン間の分離度を確認する。

④定期的な装置性能の点検

装置性能の点検のため、定期的に濃度既知の検量線用希釈標準溶液（又は混合希釈標準溶液）を用いて、所定の感度、所定の保持時間が得られることを確認する。

⑤分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2（2）b)（イ）に従う。

（3）測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

2.2（2）b)（エ）に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

②操作ブランク試験

試験室の環境中には、使用している試薬（塩酸、フッ化水素酸）に由来する物質が多く存在している。器具は出来るだけ使用前に洗浄し、測定に影響が出ないよう注意する。ブランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

2.5.8　ガスクロマトグラフ質量分析法（揮発性有機化合物）

項目：揮発性有機化合物

（1）標準作業手順書

操作手順に以下の事項に留意し記載する

①試料の採取

揮発性有機化合物の場合、目的物質の揮散が起こらないよう、試料の採取方法、保存容器、保存方法等を作業手順書に明記する。

②標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合 JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましい。それ以外の市販の標準溶液、内標準溶液を使用する場合はメーカーの認定書が添付されているものを使用することが望ましい。使用においては、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

③検量線

検量線は、標準溶液濃度に対する出力値が直線性を示す範囲で使用する。

標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

④器具

使用する器具は、メタノール、アセトン等での洗浄や高温での乾燥により揮発性有機化合物の付着を防止する。できるだけ使用前に洗浄等を行い、長期間保管していた器具は使用前に洗浄等を行う。

また、使用するマイクロシリンジについては、繰り返し精度の確認を行う。

（2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0123 ガスクロマトグラフィー分析通則に準じて実施する。

①室内環境の管理

揮発性有機化合物には、ベンゼンの様に自動車の排気ガスに含まれる物質や、分析室内で試薬として使用されるものがある。大気環境からの汚染防止には、室内に導入する空気は活性炭フィルターを通すなどし、また室内気圧を高くし、他室の汚染された空気が流入しない等の管理を行う

②分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2（2）b)（イ）に従う。

（3）測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

揮発性有機化合物の添加回収試験は、目的化合物をメタノールで希釈し、底質に添加後、ただちに測定操作を実施する。

②操作ブランク

揮発性有機化合物の測定においては、自動車の排ガス等に起因するベンゼンや試験室内で使用する溶媒等による汚染が考えられる。これらの化合物は、空気中に揮散しており器具への付着や水・試薬への混入が考えられる。操作ブランク試験により試験室内の汚染状況を把握し、測定に影響が出ないよう注意し、ブランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、

それ以前の試料の再測定を行う。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

2.5.9　ガスクロマトグラフ質量分析法（農薬、有機化合物等）

項目：農薬、有機化合物等

（1）標準作業手順書

操作手順に以下の事項に留意し記載する

①試料の採取

測定項目の中には、フタル酸エステル類やフェノールの様な樹脂原料となるものは、生活環境中に多く存在している物質もあり、試料採取に用いる機材、採取容器等の素材や洗浄方法を物質に応じて記載する。

②標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合メーカーの認定書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

③内標準物質、サロゲート物質

質量分析計は測定毎に感度と質量スペクトルとが変化する恐れがあり、定量測定を行う場合、測定試料に内標準物質を添加し、測定毎の感度変化と確認スペクトルの変化を確認する。

④検量線

検量線は、標準溶液濃度に対する出力値が直線性を示す範囲で使用する。

標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

⑤器具

使用する器具は、メタノール、アセトン等での洗浄や高温での焼きだしにより付着しているフタル酸エステル類等を除去する。長期間保管していた器具は使用前にこれらの処理を行う。

また、使用するマイクロシリンジについては、繰り返し精度の確認を行う。

（2）分析方法の妥当性評価

①トラベルブランクによる汚染の確認

フタル酸エステルの様なプラスチック可塑剤やフェノールの様な樹脂原料となるものは、生活環境中に多く存在しており、試料の採取から測定の間に汚染する可能性が高い。トラベルブランクを実施して汚染の確認を実施する。

②分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2（2）b)（イ）に従う。

（3）測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

2.2（2）b)（エ）に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

②操作ブランク

フタル酸エステルやフェノールの測定においては、室内環境から来る汚染が考えられる。これらの化合物は、空気中に揮散しており器具への付着や水・試薬への混入が考えられる。操作ブランク試験により試験室内の汚染状況を把握し、測定に影響が出ないよう注意し、ブ

ランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

2.5.10　ICP質量分析法

項目：金属、ほう素

（1）標準作業手順書

操作手順に以下の事項に留意し記載する

①測定試料調製時の注意事項

溶液を混合した場合に、沈殿を生じないような試薬と元素の組合せとする。

使用する質量数にスペクトル干渉が生じないような元素の組合せとする。

また、海水のように塩濃度が高い試料では，適宜，希釈して測定する。

鉄、マンガン、亜鉛等の元素は底質中に多量に存在し、測定する場合は高倍率の希釈が必要となる。操作ブランクを十分低く保必要がある。

②内標準物質

内標準物質（内標準元素）は、測定対象元素と質量数が近く、質量スペクトルの重なりがなく、プラズマ中で同様な挙動を示し、試料溶液中に含まれていないことが望ましい。

③検量線

検量線用標準溶液と測定用試料溶液との液性は、出来るだけ一致させる。液性が酸性である場合は、酸濃度を一致させる。

④器具

ICP 質量分析法は、非常に高感度であるため、器具類は使用時に再度洗浄するなど、室内環境中からの汚染に十分注意する。

⑤干渉の抑制方法

スペクトル干渉を低減する手法として，コリジョン・リアクションセル（測定対象元素以外のイオンが引き起こすスペクトル干渉を除去または低減するための装置）を用いることができる。

（2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0133 高周波プラズマ質量分析通則に準じて実施する。

①装置の変動

検量線作成後、分析試料 10 検体毎、全試料測定後に検量線中間濃度の標準溶液及び検量線用ブランク液を測定する。測定値が既知濃度の± 10％以内であることを目安とし、検量線用ブランク液の測定値は、ゼロ± 定量下限値以内であることを目安とする。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

②分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2（2）b)（イ）に従う。

（3）測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

2.2（2）b)（エ）に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

②操作ブランク

測定項目の中には、鉄、アルミニウム、亜鉛など、室内で使用されている元素があり、操

作の途中で混入する恐れがある。操作ブランクが高くなる場合には正確な測定ができない。器具の洗浄法をはじめ、操作中の混入の原因を確認し対処する。

操作ブランク試験により試験室内の汚染状況を把握し、測定に影響が出ないよう注意し、ブランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

2.5.11　ガスクロマトグラフ法

項目：ＰＣＢ、有機スズ、アルキル水銀

(1) 標準作業手順書

操作手順に以下の事項に留意し記載する

①標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合メーカーの認定書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

PCB の場合混合標準溶液が一般的であるが、メーカー、ロットにより組成が幾分異なる場合があるので確認する。

②検量線

PCB の測定では、PCB 混合標準溶液を用いて、標準的ピークパターンを確認し、濃度と出力値が直線的な関係にある範囲を確認しておく。

③試料の前処理

ガスクロマトグラフ法では、測定において共存物質の影響を受けやすく、その分離・クリーンアップ法が重要である。カラムクロマトグラフィーを用いる場合、標準溶液を用いた分画操作を行い、流出範囲の確認を行う。

④測定条件の設定

測定には、パックドカラム、キャピラリーカラムを用いるが標準溶液を用いて、各ピークの分離、測定感度がよい条件（ガス流量、温度）を確認しておく。

⑤放射線源の扱い

ECD は検出器に放射線源を使用しており、その取扱いは法令に従い実施する。

(2) 分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0114 ガスクロマトグラフ分析通則に準じて実施する。

①装置の変動

ECD は、出力が安定するのに、時間がかかる。十分な暖機運転を行う。

測定では、10 試料に 1 回程度の割合で標準溶液を測定し、感度に変動がないことを確認する。

②分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2（2）b)（イ）に従う。

(3) 測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

2.2（2）b)（エ）に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

②ブランク測定

ガスクロマトグラフィーでは、昇温操作を含む高感度分析時には、特に試料気化室、カラムの汚れ、注入口ゴム栓からの溶出成分などに起因するピーク（ゴーストピーク）の出現が見られることがある。このため同条件で試料を導入せず空昇温を行うことや、溶媒のみを導入し、ブランクを測定しゴーストピークの有無を確認する。ゴーストピークが出る場合は、その要因を取り除き測定を行う。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

2.5.12　高速液体クロマトグラフ法（HPLC）

項目：LAS、ノニルフェノールエトキシレート

（1）標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

①標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合メーカーの認定書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

②容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定

必要に応じて JIS K 0050　付属書 5 による確認

③測定条件の設定

HPLC の測定条件は、カラム、装置（グラジエント等）により異なる。標準溶液を用いて、各ピークの分離、測定感度がよい条件を確認し設定する。

（2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0124 高速液体クロマトグラフィー分析通則に準じて実施する。

①ベースラインの安定性の確認

一定時間内のドリフトが一定範囲内で安定していることを確認する。

②ノイズレベルの安定度の確認

測定装置の検出下限が確認できるベースラインノイズで安定していることを確認する。

③定期的な装置性能の点検

装置性能の点検のため、定期的に濃度既知の検量線用希釈標準溶液を用いて、所定の感度、所定の保持時間が得られることを確認する。

④分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2（2）b)（イ）に従う。

（3）測定値の信頼性の評価

①添加回収試験

2.2（2）b)（エ）に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

②操作ブランク試験

操作ブランク試験を実施し、ブランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

③二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

3.　分析試料の調製

3.1　湿試料

(1)　器具及び装置

a)　遠心分離機

b)　2mm 目のふるい：金属成分の分析に供する場合にはナイロン等の合成繊維製、有機化合物の分析に供する場合にはステンレス製など、測定物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

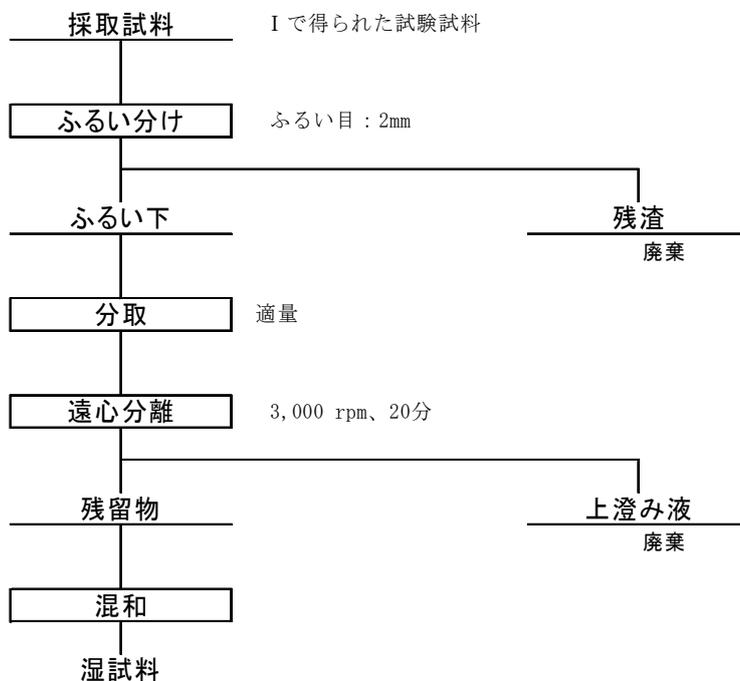
(2)　操作(1)

①　Ⅰ3～7 により採取・調製した試験試料を 2mm 目のふるいに通し、その適量を分取し、3000rpm で 20 分間遠心分離する。

②　上澄液を捨て、沈殿物を十分混和し湿試料とする(2)。

注(1)　硫化物分析用の試料はこの操作を行わず、直接分析に供する。また、揮発性有機化合物（VOC）及び 1,4-ジオキサン分析用の試料はふるいに通さず容器内の表層の水を捨て表層部分をかき取った下層とし、小石、貝殻、動植物片など目視できる異物を含まない底質を分析に供する。

注(2)　ここで調製した湿試料を少量（目安として 1g 以下）分析に供する場合、試料をはかり取る前に、調製した湿試料 40～50g 程度をビーカーに分取し、再度よく混ぜたものからはかり取る。

(3)　分析フローシート

3.2　風乾試料

(1)　器具

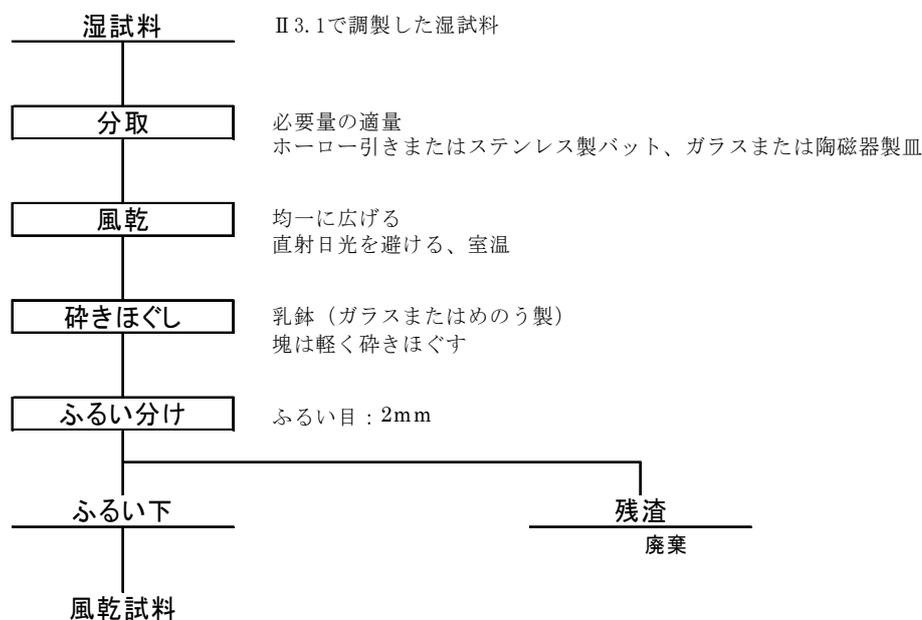
a)　**風乾用皿**：測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。ホーロー引きまたはステンレス製バット、ガラスまたは陶磁器製の皿等がよい。

b)　**2mm 目のふるい**：金属成分の分析に供する場合には、ナイロンやサラン製、有機化合物の分析に供する場合には、ステンレス製など、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

(2)　操作

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料の適量を清浄な風乾用皿に取り、均一に広げ、清浄な場所で直射日光を避け、室温で空気中の湿度と平衡になるまで乾燥（風乾）させる。

②　風乾した試料は、塊を清浄な乳鉢（ガラスまたはめのう製）を用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを風乾試料とする。

(3)　分析フローシート

3.3　乾燥試料

(1)　器具及び装置

a)　**乾燥器**：105～110℃に調節できるもの。

b)　**試料乾燥用皿**：試料を入れ 105～110℃で加熱したとき、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。ホーロー引きまたはステンレス製バット、ガラスまたは陶磁器製の皿等(1)がよい。

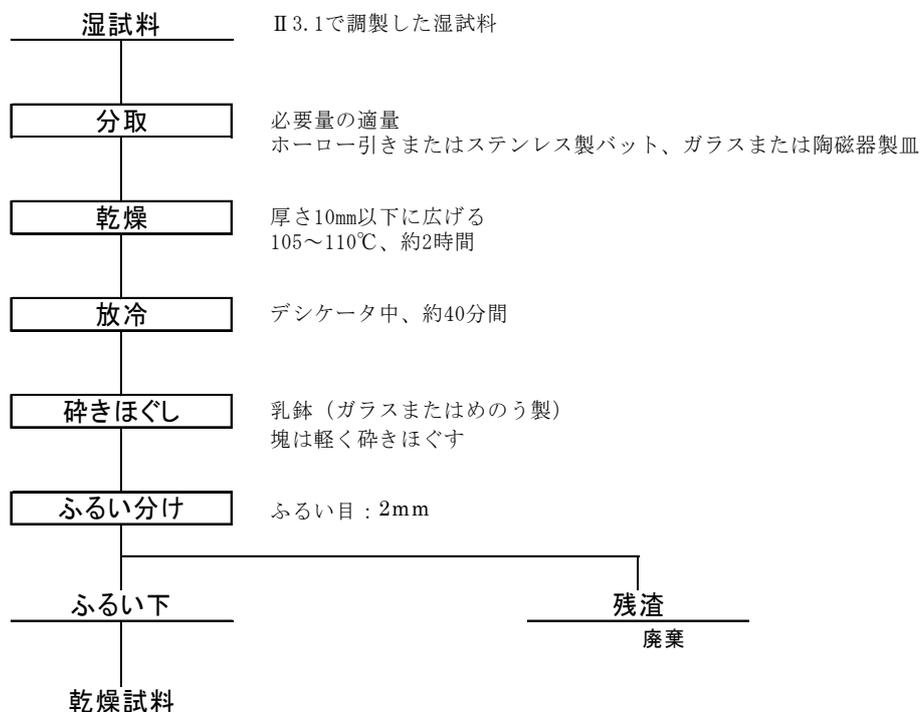
注(1)　湿試料 10g 以上を入れ乾燥したとき、乾燥にむらが生じないよう試料の厚さを約 10mm 以下になるように広げて入れられる大きさのもの。

(2)　操作

①　試料乾燥用皿に、Ⅱ3.1 で調製した湿試料から分析に必要な量を取り、厚さが 10mm 以下になるようにできるだけ平らに広げる。

②　105～110℃の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター(2)中で約 40 分間放冷する。乾燥により試料が塊状に固まったときは、乳鉢（ガラスまたはめのう製）などを用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを乾燥試料とする。乾燥試料は適当な容器（測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの）に入れ密栓して保存する。

注(2)　デシケーター中には、シリカゲルまたは塩化カルシウムのいずれかの乾燥剤を用いる。

(3)　分析フローシート

3.4　凍結乾燥試料

(1)　器具及び装置

a)　凍結乾燥器

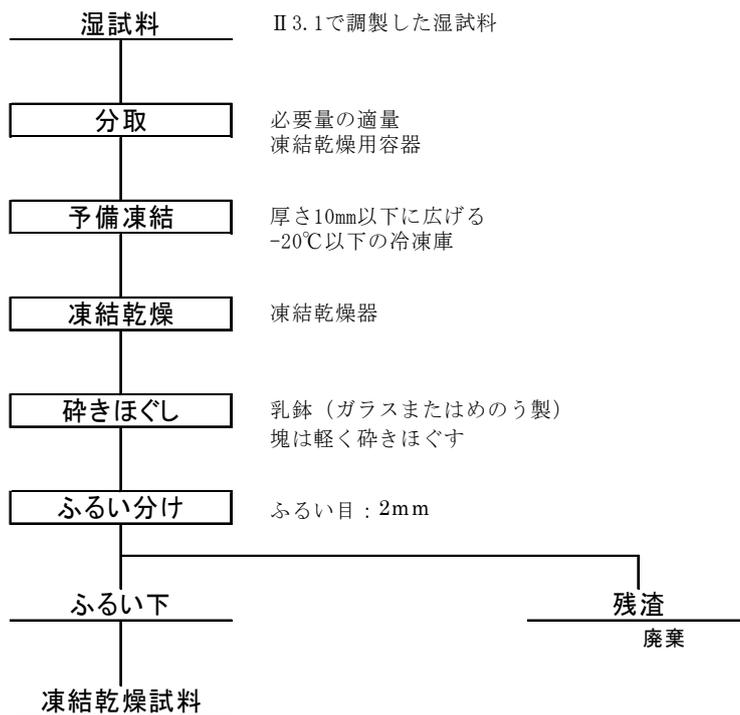
b)　凍結乾燥用容器：測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。一般にはガラス製の容器等(1)を使用する。

注(1)　湿試料 10g 以上を入れ乾燥したとき、乾燥にむらが生じないよう試料の厚さを約 10mm 以下になるように広げて入れられる大きさのもの。

(2)　操作

① 凍結乾燥用容器に、Ⅱ3.1 で調製した湿試料から分析に必要な量を取り、厚さが 10mm 以下になるようにできるだけ平らに広げ、おおよそ－20℃以下の冷凍庫で凍結する（予備凍結）。

② 冷凍庫内で凍結した試料を凍結乾燥器にセットし、水分がなくなるまで乾燥する。乾燥により試料が塊状に固まったときは、乳鉢（ガラスまたはめのう製）などを用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを凍結乾燥試料とする。凍結乾燥試料は適当な容器（測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの）に入れ密栓して保存する。

(3)　分析フローシート

4.　一般項目

4.1　乾燥減量

(1)　器具及び装置

a)　**乾燥器**：105～110℃に調節できるもの。

b)　**天秤**：0.001g まではかれるもの

c)　**共栓はかりびん**[(1)]：105～110℃の乾燥器で加熱乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し、質量を 0.001g の桁まで測定しておく。

注(1)　共栓はかりびんに代えて磁器製のるつぼを用いた場合は、乾燥減量を測定した後、強熱減量の測定を行うことができる。この場合るつぼは、4.2(1)c)に準じて質量を測定しておく。このとき試料は、厚さが 10mm 以下になるように取る。

(2)　試験操作

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料から 5g 以上を共栓はかりびんに取り、厚さが 10mm 以下になるように広げ、0.001g の桁まで質量を測定する。

②　105～110℃の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し、0.001g の桁まで質量を測定する。

③　次式により乾燥減量（%）を算出する。

$$乾燥減量\ (\%) = \frac{a-b}{a} \times 100$$

a：分取した湿試料の質量(g)

b：乾燥後の試料の質量(g)

また、含水比を算出する場合は次式による。

$$含水比\ (\%) = \frac{a-b}{b} \times 100$$

(3)　分析フローシート

4.2　強熱減量

(1)　器具及び装置

a)　**電気炉**：600±25℃に調節できるもの。

b)　**天秤**：0.001g まではかれるもの

c)　**るつぼ**：磁器製のもの。600±25℃で約 1 時間強熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.001g の桁まで測定しておく。

(2)　試験操作

①　Ⅱ3.3 で調製した乾燥試料 5g 以上を磁器製のるつぼに 0.001g の桁まではかり取る。

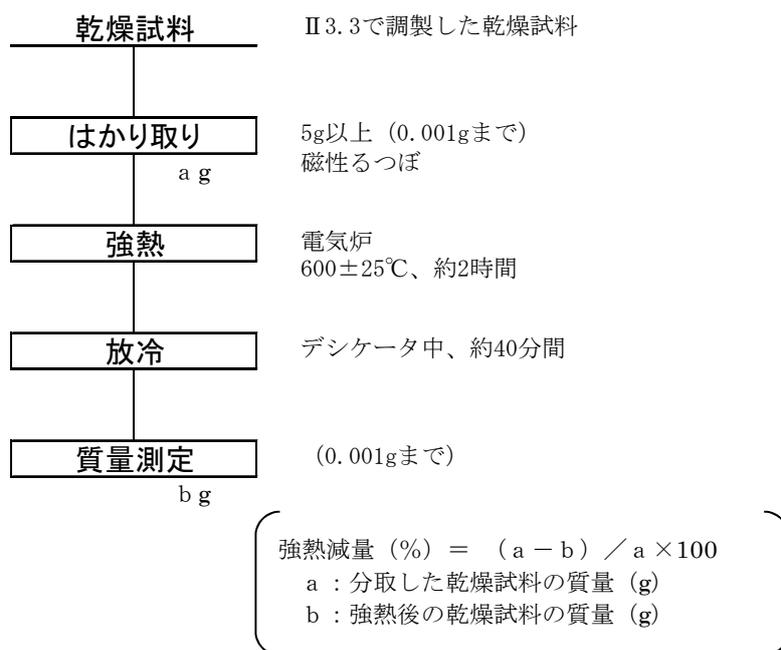
②　電気炉を用い 600±25℃で約 2 時間強熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.001g の桁まで測定する。

③　次式により強熱減量（%）を算出する。

$$\text{強熱減量}(\%) = \frac{a-b}{a} \times 100$$

a ：分取した乾燥試料の質量(g)

b ：強熱後の試料の質量(g)

(3)　分析フローシート

4.3　泥分率

(1)　測定方法の概要

底質を目開き 75μm のふるいで砂分（ふるい残留分）とシルト・粘土分（ふるい通過分）にふるい分けし、砂分の質量を測定し、シルト・粘土分の割合を求めるものである。

備考 1　Ⅱ3.1 の湿試料及びⅡ3.2 の風乾試料においては使用する試料を 2mm のふるいを通過させたものとしており、これは試料中のれき（礫）分を除いて、砂分以下の粒径にそろえたものに相当する。ここでいう泥分率とは底質中の砂分以下の粒径当たりのシルト・粘土分の割合である。れきを含む底質の粒度組成が必要な場合には、現場から持ち帰った採泥試料をそのまま JIS A 1204「土の粒度試験方法」により試験すること。

なお、シルト・粘土分等の細粒分の分布を確認するには、レーザーを用いた粒度計等が用いられることもある。

(2)　器具及び装置

a)　乾燥器：105～110℃に調節できるもの。

b)　天秤：ふるいごと 0.01g の桁まではかれるもの

c)　ふるい：JIS Z 8801-1 に規定する金属製網ふるいで、目開きが 425μm 及び 75μm のもの。あらかじめ 105～110℃で乾燥し、0.01g の桁まで質量をはかっておく。

(3)　操作

① Ⅱ3.1 で調製した湿試料 200g(1)程度をビーカーに 0.01g まではかり取る。
② 試料を完全に水に浸漬し、2 時間以上放置する。
③ 425μm 及び 75μm のふるいを重ねた組ふるい(2)を準備する。
④ 水に浸漬した試料を十分に撹拌し直ちに組ふるいに注ぐ
⑤ ふるい残留分は、通過する洗液が無色透明となるまでふるい上でよく水洗いする。
⑥ ふるい上の残留分をふるいごと乾燥器にいれ 105～110℃で乾燥する
⑦ ふるい上の残留分の質量を測定し、次式により泥分率（%）を計算する。

泥分率（%）＝（a－b）／a×100

a：分取した試料の乾燥試料に換算した質量(g)

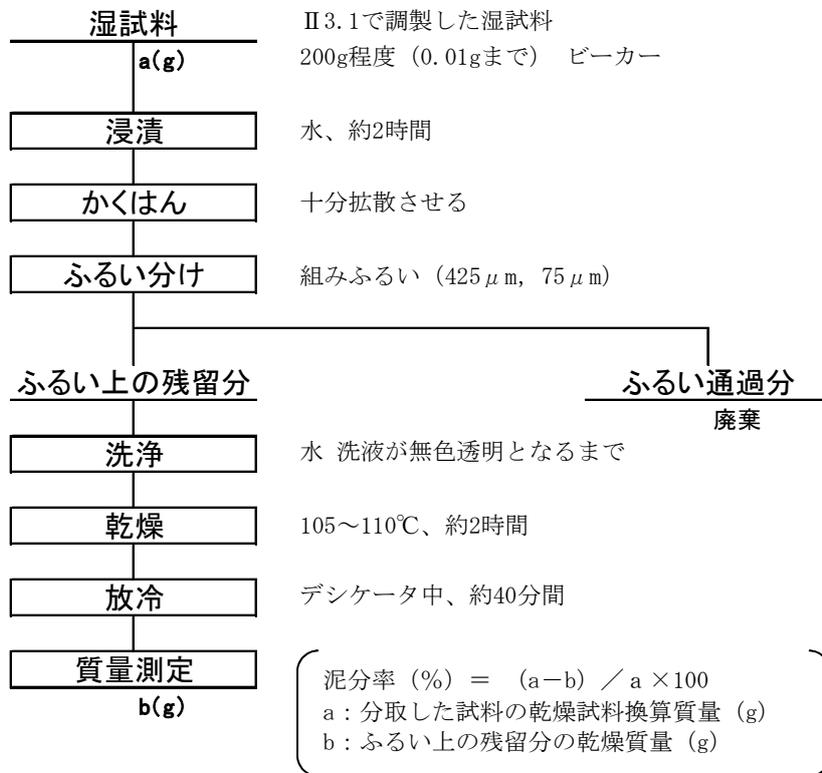
b：組ふるい上の残留分の試料の乾燥質量(g)

注(1)　Ⅱ3.2 で調製した風乾試料を用いてもよい。その際は風乾試料についてⅡ4.1 の操作を行い、乾燥減量も求めておくこと。試料採取量は試料が均一で小さいふるいを使用する等、質量測定の誤差が小さいと考えられる場合は乾燥試料換算で 20g 程度で行ってもよい。

注(2)　本分析は 75μm を通過しなかったふるい残留分の質量からシルト・粘土分を測定するものだが、75μm ふるいのみで水洗い操作を行うのは難しいため 425μm ふるいを併用することとしている。参考として、JIS A 1204 に使用される金属性網ふるいの目開きと土粒子径の範囲と成分の対応を表Ⅱ4.3-1 に示す。組みふるいの構成として 425μm 以外の 850μm、250μm、106μm の目開きのふるいを適宜組み合わせて使用してもよい。また、その際に個々のふるいの残留分の質量から、砂分の成分（粗砂、中砂、細砂）を求めてもよい。

表Ⅱ4.3-1　金属性網ふるいの目開きと土粒子径の範囲と成分の対応

金属製網ふるいの目開き	JIS A 1204(2009)に示される土粒子径の範囲と成分		本分析方法で採用しているふるい目開き
75mm	19mm～75mm	粗れき分	
53mm			
37.5mm			
26.5mm			
19mm			
9.5mm	4.75mm～19mm	中れき分	
4.75mm			
2mm	2mm～4.75mm	細れき分	Ⅱ3.1～4の試料調製に使用可
850μm	0.850mm～2mm	粗砂分	
425μm	0.250mm～0.850mm	中砂分	○
250μm			
106μm	0.075mm～0.250mm	細砂分	
75μm			○
（75μmを通過したものは沈降分析）	0.005mm～0.075mm	シルト分	
	0.005mm以下	粘土分	

(4)　分析フローシート

4.4　水素イオン濃度（pH）

(1)　測定方法の概要

底質から遠心分離機を用いて間隙水を抜き取り、その間隙水の pH を pH メータで測定する。

(2)　試薬

a)　**pH 標準液（4.01）フタル酸塩標準液**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなもの

b)　**pH 標準液（6.86）中性りん酸塩標準液**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなもの

c)　**pH 標準液（9.18）ほう酸塩標準液**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなもの

(3)　器具及び装置

a)　**pH メーター**

b)　**遠心分離機**

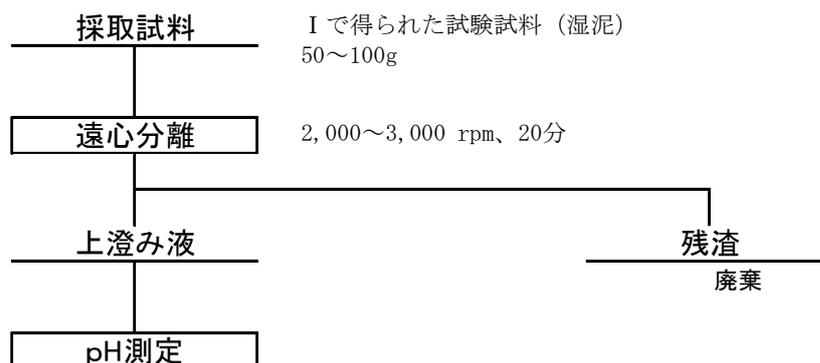
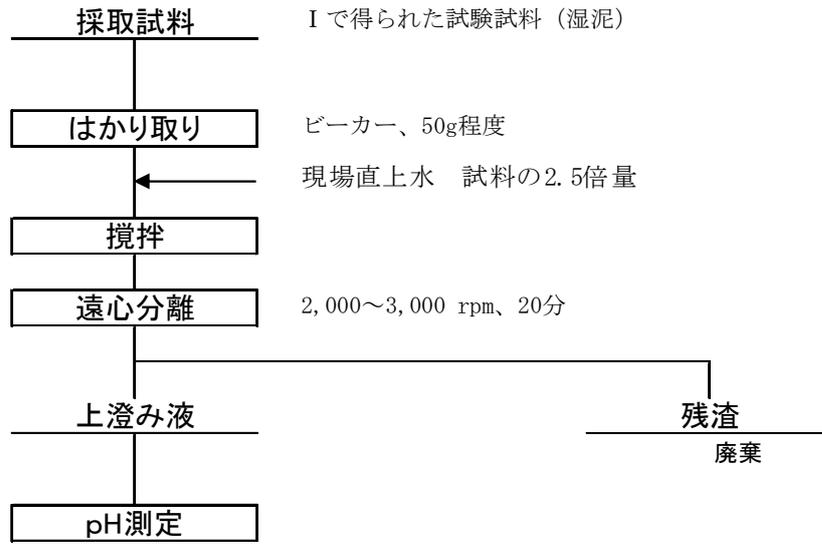
(4)　操作

①　Ⅰ3～7 で得られた試験試料（湿泥）50～100g を遠沈管に採り、2000～3000rpm で 30 分間遠心分離を行なう。

②　得られた上澄み液をビーカーに移し、JIS K 0102 12 に従い pH の測定を行う。

備考 1　砂質等で遠心分離により上澄み液が得られない場合は、試料の 2.5 倍量（重量）の現場の直上水を加えて撹拌した後、2000～3000rpm で遠心分離を行った上澄み液を用いる。

(5)　分析フローシート

a)　**遠心分離により上澄み液が得られる場合**

b)　遠心分離により上澄み液が得られない場合

4.5　酸化還元電位（ORP）

(1)　測定方法の概要

採取試料に電極を差し込み、酸化還元電位を読み取る。

(2)　試薬

a)　**pH 標準液（4.01）フタル酸塩標準液**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな pH 標準液(4.01)を用いる。

b)　**酸化還元電位確認液（キンヒドロン溶液）**：市販のキンヒドロンを pH 標準液（4.01）に飽和量（3.44g/100mL）溶かしたもの。使用時調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**酸化還元電位計**：電位差計、または pH メータで酸化還元電位が測定可能なもの

b)　**酸化還元電位用電極**：白金電極

酸化還元電位計の確認：酸化還元電位を測定する前に電極を酸化還元電位確認液（キンヒドロン溶液）に浸し、正常な指示値(1)が得られるか確認する(2)。

注(1)　正常な指示値については使用する酸化還元電位計の取扱説明書等で確認のこと。（例えば比較電極に塩化銀電極を用い、3.3mol/L 塩化カリウムを内部液とした白金電極では、15℃で 264±10mV 以内、30℃で 251±10mV 以内等の関係表がある。）

注(2)　正常な指示値が得られない場合は、白金電極を洗浄（約 5%の硝酸溶液に約 10 分間浸漬したあと精製水ですすぐ）や内部液の交換等が必要な場合がある。詳細は酸化還元電位電極の取扱説明書等で確認のこと。

(4)　操作

①　採取試料(3)に正常と確認された酸化還元電位計の電極を空気に触れないように差し込み、指示値（mV）が安定したらその指示値を読み取る。その際、測定時の泥温も同時に記録しておく。

②　使用した酸化還元電位計の取扱説明書等にしたがい、読み取った電位を標準水素電極を基準とした電位（Eh）に換算したものを酸化還元電位の測定値とする。

注(3)　底質の酸化還元電位は、空気に晒されると酸化を受け変化しやすいため、できるだけ現場において測定することが望ましい。

(5)　分析フローシート

Ⅰで得られた試験試料（湿泥）

4.6　硫化物

(1)　測定方法の概要

亜鉛アンミン溶液で硫化亜鉛アンミン錯塩として現地固定(1)した後、水蒸気蒸留により硫化水素を分離し、よう素滴定法により定量する。

注(1)　固定方法は次のとおりとする。試料採取に先立って、ポリエチレンびん 300mL に亜鉛アンミン溶液を満たしておく。採取した試料を均一に混ぜ、約 50g をポリエチレンびんに取り、亜鉛アミン溶液をあふれさせ、容器中に空隙が残らないように密栓してよく混和した後、4℃以下に保存する。

備考 1　遊離の硫化物を測定する場合は、固定は行わない。採取した試料容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層部分で、小石、貝殻、動植物片など目視できる異物を含まないものを分析に供する。固定をせずに中性で蒸留すれば、その測定時の遊離の硫化物を測定することができる。

備考 2　亜鉛アンミン溶液は高濃度の亜鉛を含んでおり、廃棄処理時には十分注意する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**亜鉛アンミン溶液**：JIS K 8953 に規定する硫酸亜鉛七水和物 5g を水約 500mL に溶かし、これに JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 6g を水約 300mL に溶かした溶液を加える。

次いで JIS K 8960 に規定する硫酸アンモニウム 70g をかき混ぜながら加え、水酸化亜鉛の沈殿を完全に溶かし、水を加え 1L とする。

c)　**酢酸亜鉛溶液(100g/L)**：JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g を水に溶かして 100mL とする。

d)　**よう素溶液(10mmol/L)**：JIS K 8920 に規定するよう素 1.27g を JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 5g とともに、約 50mL の水に溶かし、水を加えて 1L とする。

e)　**チオ硫酸ナトリウム溶液（0.1mol/L)**：JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかり取り、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加えた後、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で操作ブランク試験を行って補正した mL 数から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、a：よう素酸カリウムの量(g)

b：よう素酸カリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)

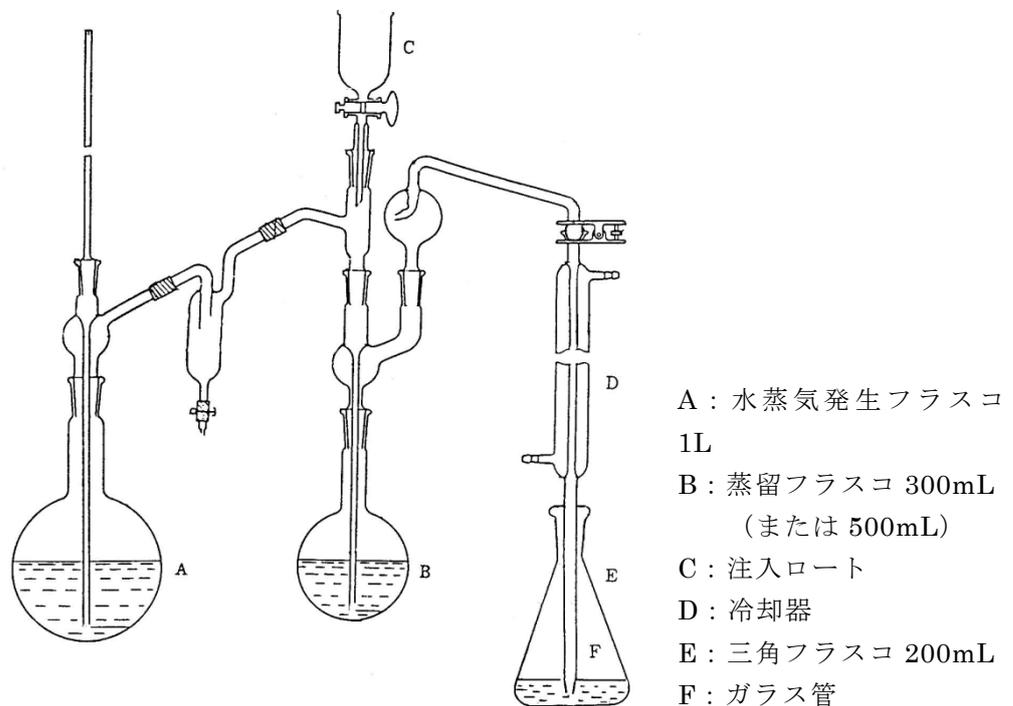
0.003567：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

f)　チオ硫酸ナトリウム溶液（10mmol/L）：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 20mL を全量フラスコ 200mL に取り、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製し、12 時間経過したものは使用しない。ファクターは、0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のものを用いる。

g)　でんぷん溶液(10g/L)：JIS K 8659 に規定するでんぷん（溶性）1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中にかき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　蒸留装置：図Ⅱ4.6-1 に示すような蒸留装置を用いる。冷却器の管の先端には、先を細長く引いたガラス管をゴム管で連結し、交換できるようにする。水蒸気発生フラスコは丸底フラスコ 1L、蒸留フラスコは丸底フラスコ 300～500mL、受器は三角フラスコ 200mL を用いる。

A：水蒸気発生フラスコ 1L
B：蒸留フラスコ 300mL（または 500mL）
C：注入ロート
D：冷却器
E：三角フラスコ 200mL
F：ガラス管

図Ⅱ4.6-1　蒸留装置（一例）

(4)　前処理操作及び測定

a)　試験溶液の調製

① (1)により現地固定した試料をよく混和した後、その一部を孔径約 1μm のガラス繊維ろ紙(2)を用いて手早く吸引ろ過したものを試験試料とする。試験試料の適量を(3)0.01g の桁まで蒸留フラスコ 300～500mL にはかり取る(4)(5)。

② 別にとった試験試料でⅡ4.1 乾燥減量により乾燥減量(%)を測定する。

③ ①の蒸留フラスコ 300～500mL に水 20～30mL を加えて混和する。

④ 受器に酢酸亜鉛溶液(100g/L)20mL を入れ、ガラス管の先端を受液中に浸す。

⑤ 注入ロートから硫酸(1+5)5mL を加えた後、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送って水蒸気蒸留を行う。

⑥ 受器の内容液が約 100mL になったら、ガラス管の先端を内容液から離して蒸留を止める(6)。

⑦　ガラス管をはずして受器に入れる(7)。これを試験溶液とする。
⑧　別に水 30mL を用いて③～⑦の操作を行う。これを操作ブランク試験溶液とする。

注(2)　ろ過は分離型ろ過器を用いて行い、ろ紙はあらかじめ水でよく洗浄しておく。
注(3)　湿泥で 2～5g を目途に採取する。
注(4)　ろ過により空気にさらされるので、手早く操作して硫化物の消失を防ぐ。
注(5)　試料が砂質の場合は突沸することがあるので、フラスコ容量の大きいものを用いる。
注(6)　留出速度 2.5～3mL/min で蒸留を行う。留出速度が速すぎると硫化水素が完全に吸収されない。特に蒸留開始時は留出速度を遅くして損失を防ぐ。
注(7)　ガラス管は 1 回ごとに交換する。留出過程でガラス管に付着した硫化物は、滴定操作において塩酸酸性にすれば溶解するので、いっしょに滴定する。

b)　滴定

①　(4)a)で調製した試験溶液によう素溶液(10mmol/L)25mL、塩酸(1+1)2mL を加えてよく振り混ぜる(8)。
②　残ったよう素を 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、よう素の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液約 1mL を加え、よう素でんぷんの青色が消えたときを終点とする(9)。
③　操作ブランク試験は(4)⑧で調製した操作ブランク試験溶液について①～②の操作を行う(10)。

注(8)　よう素溶液を加えてから塩酸を加える。逆に行うと硫化水素として損失するおそれがある。
注(9)　硫化物が多量に含まれる場合は、よう素溶液(0.1mol/L)及びチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を用いる。
注(10)　操作ブランク試験は蒸留操作を省き、滴定のみでもよい。

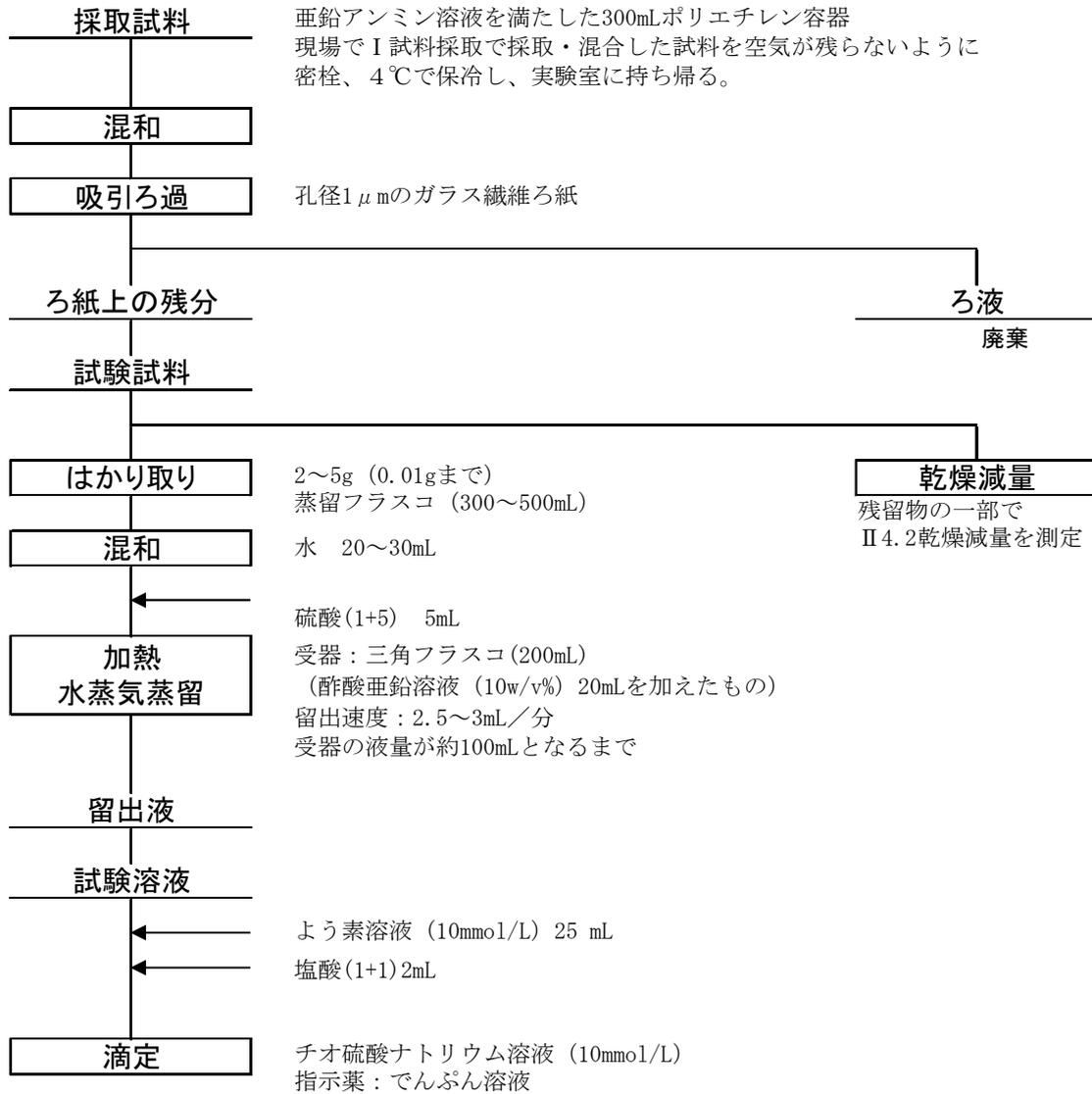
c)　定量及び計算

(4)b)で求めた試験溶液と操作ブランク試験の滴定値、分析に供した試料量及び(4)a)②乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硫化物の濃度(mgS/g)を算出する。

$$S = (b-a) \times f \times 0.1603 \times \frac{1}{W}$$

ここで、S：硫化物態硫黄(mgS/g)
a：試料の滴定に要した 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
b：操作ブランク試験の滴定に要した 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)
f：10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター
W：(4)a)ではかり取った試料量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.1603：10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の硫化物態硫黄相当量(mg)

(5)　分析フローシート

採取試料
亜鉛アンミン溶液を満たした300mLポリエチレン容器
現場でⅠ試料採取で採取・混合した試料を空気が残らないように
密栓、4℃で保冷し、実験室に持ち帰る。
混和
吸引ろ過
孔径1μmのガラス繊維ろ紙
ろ紙上の残分
ろ液
廃棄
試験試料
はかり取り
2～5g（0.01gまで）
蒸留フラスコ（300～500mL）
乾燥減量
残留物の一部で
Ⅱ4.2乾燥減量を測定
混和
水　20～30mL
硫酸(1+5)　5mL
加熱
水蒸気蒸留
受器：三角フラスコ(200mL)
（酢酸亜鉛溶液（10w/v%）20mLを加えたもの）
留出速度：2.5～3mL／分
受器の液量が約100mLとなるまで
留出液
試験溶液
よう素溶液（10mmol/L）25 mL
塩酸(1+1)2mL
滴定
チオ硫酸ナトリウム溶液（10mmol/L）
指示薬：でんぷん溶液

4.7　過マンガン酸カリウムによる酸素消費量（CODsed）

(1)　測定方法の概要

試料をはかり取り、アルカリ性溶液とし、沸騰水浴中で 30 分間加熱により消費される過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)の量から、CODsed 値を求める。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)**：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.2g を平底フラスコに取り、水 1,0501050～1,1001100mL を加えて溶かす。これを 1～2 時間静かに煮沸した後、16 時間以上放置する。上澄液をガラスろ過器 G4 を用いてろ過する（ろ過前後に水洗いしない）。ろ液は約 30 分間蒸気洗浄した着色びんに入れて保存する。

c)　**水酸化ナトリウム溶液(300g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 300g を水に溶かし 1L とする。

d)　**しゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)**：JIS K 8528 に規定するしゅう酸ナトリウム 6.7g を水に溶かして 1L とする。

e)　**でんぷん溶液(10g/L)**：JIS K 8659 に規定するでんぷん（溶性）1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中にかき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。

f)　**よう化カリウム溶液(100g/L)**：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 10g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する。

g)　**0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液**：JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかり取り、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加え、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で操作ブランク試験を行って補正した滴定値から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、a：よう素酸カリウムの量(g)

b：よう素酸カリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)

0.003567：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

(3)器具及び装置

a)　**水浴**：試料を入れたとき、引き続いて沸騰状態を保てるような、熱容量及び加熱能力が大きなもの。三角フラスコ 300mL が水浴の底に直接接触しないように、そこから離して金網などを設ける。

(4)　前処理操作及び測定

a)　試験溶液の調製

① Ⅱ3.1 の湿試料(1)の適量(2)を三角フラスコ 300mL(3)に 0.01g の桁まではかり取り、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 100mL、水酸化ナトリウム溶液(300g/L)5mL を加え、よく振り混ぜる。

② 沸騰水浴中に入れ、30 分間加熱する(4)。

③ 加熱終了後、直ちにしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)(5)を正確に 100mL、硫酸(3+7)10mL を加えて過マンガン酸カリウムの色を退色させ、室温まで冷却する。

④ 三角フラスコの内容物を共栓付メスシリンダー500mL に水で洗い流し、水を標線まで加え、よく振り混ぜたものを試験溶液とする。

⑤ 別に試料を加えずに①～④の操作を行う。これを操作ブランク試験溶液とする。

b)　滴定

① 乾燥ろ紙を用いてろ過し、ろ液 100mL を三角フラスコ 300mL に取り、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 10mL 加え、かき混ぜながら数分間放置する(6)。

② よう化カリウム溶液(100g/L)5mL を加えて振り混ぜる。

③ 遊離したよう素を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が薄い黄色になったら、指示薬としてでんぷん溶液 1mL を加え、よう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定を続ける。

④ (3)a)⑤で調製した操作ブランク試験溶液について①～③の操作を行う。

c)　定量及び計算

(4)b)で求めた試験溶液と操作ブランク試験の滴定値、分析に供した試料量及びⅡ4.1 の乾燥減量（%）を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度（mgO/g）を算出する。

$$\mathrm{CODsed} = (b-a)\times f\times 0.800\times\frac{500}{100}\times\frac{1}{W}$$

ここで、CODsed：過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(mgO/g)

a：試料の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

b：操作ブランク試験の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

0.800：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

注(1) 乾燥により CODsed 値が変化するおそれのない試料では、3.2 風乾試料を用いてもよい。

注(2) 試料の採取量によって分析値が大きく変動するため、試料は最初に加えた過マンガン酸カリウムの 40～60%が加熱中に消費されるように採取する。このため、あらかじめ試料を段階的に取り、予備試験を実施する。被酸化性物質の量が少ない場合の採取量は最大 10g でよい。また、試料が塊状である場合は、少量の水を加えガラス棒でよく解きほぐし、均一に分散させる。

注(3) 三角フラスコの容量、形状により分析値が変化するので、注意する。

注(4) 試料加熱時の水浴は常に沸騰状態を維持し、試料の液面は沸騰水浴の水面下で、かつ、三角フラスコが水浴の底に直接接しないように保つ。

注(5) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)よりしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)の濃度を、やや濃くしておく。

注(6) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)10mL を加えても全部消費されて、過マンガン酸カリウムの色が消失した場合には、さらに 10mL 追加する。この場合、操作ブラ

ンク試験においても過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)20mL を用いる。

備考 1. (4)a)③以下の操作を次のように行ってもよい。ただし、滴定の終点が不鮮明な場合は、この方法は用いない。

操 作　(4)a)②で得られた加熱終了後の溶液に、直ちによう化カリウム溶液(100g/L)25mL を加えて振り混ぜた後、室温まで冷却する。次に、硫酸(3+7)10mL を加えて振り混ぜた後、遊離したよう素を 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定操作は、溶液の茶褐色が薄くなったら指示薬としてでんぷん溶液を 2mL 加え、よう素でんぷんの青色が消え、灰色となった点を終点とする。操作ブランク試験は試薬だけを用いて同様に操作をする。別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度(mgO/ g)を算出する。

$$\mathrm{CODsed} = (b - a) \times f \times 2.00 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 a：試料の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

b：操作ブランク試験の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f：0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

2.00：0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

備考 2. CODsed 試験は反応条件により分析値が変動するので注(2)～(4)を守らなければならない。その場合でも、一定した分析値が得にくい試料もある。

(5)　分析フローシート

湿試料
Ⅱ3.1で調製した湿試料
（乾燥によりCODsed値が変化するおそれのない試料では、Ⅱ3.2の 風乾試料を用いてもよい）
はかり取り
適量(0.01gまで、最初に加えるKMnO4の40～60％が加熱中に消費される量)
三角フラスコ300mL
過マンガン酸カリウム溶液（20mmol/L） 100mL（正確に）
水酸化ナトリウム溶液（300g/L）5mL
振り混ぜ
加熱
沸騰水浴中、30分間
しゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L) 100mL（正確に）
硫酸（3＋7）10mL（赤色退色）
冷却
室温
定容
全量フラスコ500mL　水
試験溶液
ろ過
乾燥ろ紙
ろ液
三角フラスコ300mLに100mL分取
残渣
廃棄
過マンガン酸カリウム溶液（20mmol/L）10mL（正確に）
※色が消失した場合はさらに10mL加える
振り混ぜ
数分間振り混ぜ、放置
よう化カリウム溶液（100g/L）5 mL
滴定
0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液
指示薬：でんぷん(10g/L)溶液（青色が消えるまで）

4.8　窒素

4.8.1　全窒素

全窒素の測定には以下の 4.8.1.1　中和滴定法、4.8.1.2　インドフェノール青吸光光度法を適用する。なお、Ⅱ4.10　全有機炭素の備考 1 に示すとおり、全窒素及び全有機窒素（TON）を元素分析計により測定してもよい。

4.8.1.1　中和滴定法

(1)　測定方法の概要

試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅（Ⅱ）五水和物を添加し、ケルダール分解法で前処理し、窒素をアンモニウムイオンにし、蒸留分離した後、中和滴定法でアンモニウムイオンを定量し、全窒素を求める。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**25mmol/L 硫酸**：JIS K 8951 に規定する硫酸約 1.4mL をあらかじめ水 100mL を入れたビーカーに加えてよくかき混ぜ、水で 1L とする。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の炭酸ナトリウムを 600℃で約 1 時間加熱した後、デシケーター中で放冷する。その 0.53g を 0.001g の桁まではかり取り、水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL をビーカーに取り、指示薬としてメチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液 3～5 滴を加えた後、この硫酸(25mmol/L)で滴定する。溶液の色が灰紫になったら、煮沸して二酸化炭素を追い出し、冷却後、溶液の色が灰紫になるまで滴定する。次の式によって 25mmol/L 硫酸のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.002650}$$

ここで、

a：炭酸ナトリウムの量(g)

b：炭酸ナトリウムの純度(%)

x：滴定に要した硫酸(25mmol/L)(mL)

0.002650：25mmol/L 硫酸 1mL の炭酸ナトリウム相当量(g)

c)　**硫酸カリウム**：JIS K 8962 に規定するもの

d)　**硫酸銅（Ⅱ）五水和物**：JIS K 8983 に規定するものを粉末にしたもの

e)　**ほう酸溶液（飽和）**：JIS K 8863 に規定するほう酸 50g に水 1L を加えて振り混ぜ、その上澄液を用いる。

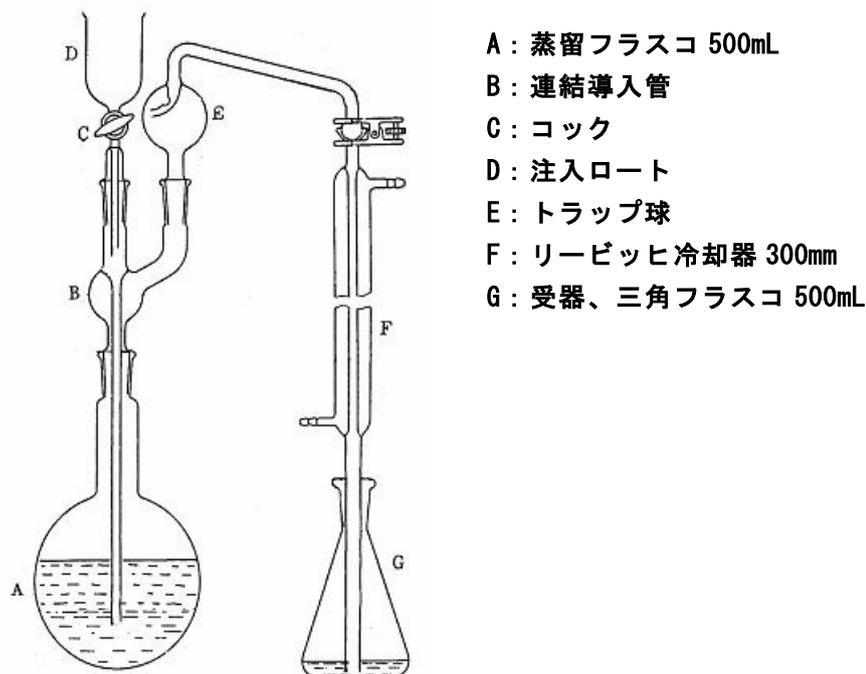
f)　**メチルレッド－ブロモクレゾールグリーン混合溶液**：JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.02g と JIS K 8840 に規定するブロモクレゾールグリーン 0.10g とを JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100mL に溶かす。

g)　**水酸化ナトリウム溶液(500g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 250g を水に溶かして 500mL とする。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**ケルダールフラスコ**

b)　**蒸留装置**：図Ⅱ4.8-1 に一例を示す。ガラス器具類は、使用前に水でよく洗う。

A：蒸留フラスコ 500mL
B：連結導入管
C：コック
D：注入ロート
E：トラップ球
F：リービッヒ冷却器 300mm
G：受器、三角フラスコ 500mL

図Ⅱ4.8-1　蒸留装置（一例）

(4)　前処理操作及び測定

a)　分解溶液の調製

① Ⅱ3.1 の湿試料の適量(1)を 0.01g の桁まではかり取り、少量の水でケルダールフラスコ 200mL に移す。

② これに硫酸 10mL、硫酸カリウム 5g 及び硫酸銅（Ⅱ）五水和物 2g を加え、加熱して硫酸の白煙を発生させ、引き続き 30 分間強熱して有機物を分解する。

③ 放冷後、少量の水を加えてよく振り混ぜる。不溶解物が沈降するのを待ってデカンテーションにより上澄液を全量フラスコ 200mL に移す。ケルダールフラスコの内壁及び不溶解物を水で洗浄し、再びデカンテーションにより上澄液を全量フラスコ中に合わせる。この操作を繰り返した後、水を標線まで加える。

b)　試験溶液の調製

① a)で調製した分解溶液の適量を蒸留フラスコに移し、沸騰石数個及び水を加えて液量を約 300mL とする。

② 蒸留フラスコを図Ⅱ4.8-1 の例のように連結し、受器には三角フラスコ 500mL を用い、ほう酸溶液（飽和）50mL と指示薬としてメチルレッド−ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加えておく。

③ 蒸留フラスコ上部のロートから水酸化ナトリウム(500g/L)を適量(2)加えた後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度 5～7mL/min で蒸留を行う(3)。

④ 約 140mL が留出したら蒸留を止め、冷却器とトラップ球を取り外し、冷却器の内管及びトラップ球の内外を少量の水で洗う。洗液は受器の三角フラスコ 500mL に合わせる。これを試験溶液とする。

⑤ 別に水 30mL を取り、a)及び b)①～④の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

c)　滴定

① 試験溶液の全量を用い、25mmol/L 硫酸溶液で溶液の色が灰紫になるまで滴定する。

② b)⑤で調製した操作ブランク試験溶液について①の操作を行う。

d)　定量及び計算

c)で求めた試験溶液と操作ブランク試験の滴定値、分析に供した試料量及びⅡ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{1}{W}$$

ここで、

N：試料中の窒素濃度(mgN/g)
a：滴定に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
b：操作ブランク試験に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
f：25mmol/L 硫酸溶液のファクター
v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.700：25mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

注(1)　窒素として 0.00023～0.03g を含むように取る。乾燥により窒素の値が変化するおそれのない試料ではⅡ3.2 風乾試料を用いてもよい。
注(2)　d)での分取量 100mL 当たり水酸化ナトリウム(500g/L)を 20mL の割合で加える。
注(3)　冷却器の管の先端は、常に液面下 15mm 以上保つようにする。

備考 1.　蒸留法として水蒸気蒸留法を用いてもよい。その場合は、図Ⅱ4.8-1 の蒸留フラスコに水蒸気を送るような装置を組み立て、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送り、留出速度 3～5mL/min で蒸留し、約 140mL が留出したら水蒸気を止める。
備考 2.　中和滴定法において、試験溶液中のアンモニウムイオンの濃度が低い場合は、25mmol/L 硫酸の代わりに 10mmol/L 硫酸溶液(4)を用いてもよい。この場合、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.280 \times \frac{1}{W}$$

ここで、

N：試料中の窒素濃度(mgN/g)
a：滴定に要した 10mmol/L 硫酸溶液(mL)
b：操作ブランク試験に要した 10mmol/L 硫酸溶液(mL)
f：10mmol/L 硫酸溶液のファクター(5)
v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)
W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)
0.280：10mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

注(4)　(2)b) 25mmol/L 硫酸 100mL を全量フラスコ 250mL に取り、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製する。
注(5)　(2)b) 25mmol/L 硫酸溶液のファクターを用いる。

備考 3.　蒸留の捕集溶液を(2)e)のほう酸溶液（飽和）の代わりに硫酸(25mmol/L)を用いてもよい。この場合は次のように操作する。
操作　三角フラスコ 500mL に硫酸(25mmol/L)(6)50mL を正しく加え、指示薬としてメ

チルレッドーブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加え、(4)b)③～⑤の操作を行う。

次に、50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(7)で溶液の色が灰紫になるまで滴定する。別に操作ブランク試験として、操作ブランク試験溶液についてこの操作を行う。さらにこれとは別に硫酸(25mmol/L)50mL を正しく三角フラスコに取り、水 150mL を加え、指示薬としてメチルレッドーブロモクレゾールグリーン混合溶液 5～7 滴を加え、以下試験溶液の場合と同様に滴定を行い、硫酸(25mmol/L)に相当する 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液の mL 数を求める。

別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (b-a) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{1}{W}$$

ここで、

N：試料中の窒素濃度(mgN/g)

b：硫酸(25mmol/L)50mL に相当する 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

a：滴定に要した 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

f：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

v：蒸留に用いた分解液の分取量(mL)

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

0.700：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液 1mL の窒素相当量(mg)

注(6)　(2)b) 25mmol/L 硫酸の標定は行わずに用いる。

注(7)　50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液：水約 30mL をポリエチレンびんに取り、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄液 2.5mL を取り、全量フラスコ 1000mL に入れ、炭酸を含まない水を標線まで加える。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥する。その 1g を 0.001g の桁まではかり取り、少量の水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。その 20mL を三角フラスコ 300mL に取り、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(1g/L)［JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1g をエタノール(95)に溶かし、水で 100mL とする。］3～5 滴を加え、この 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が緑になったときを終点とする。次の式によって 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.004855}$$

ここで、

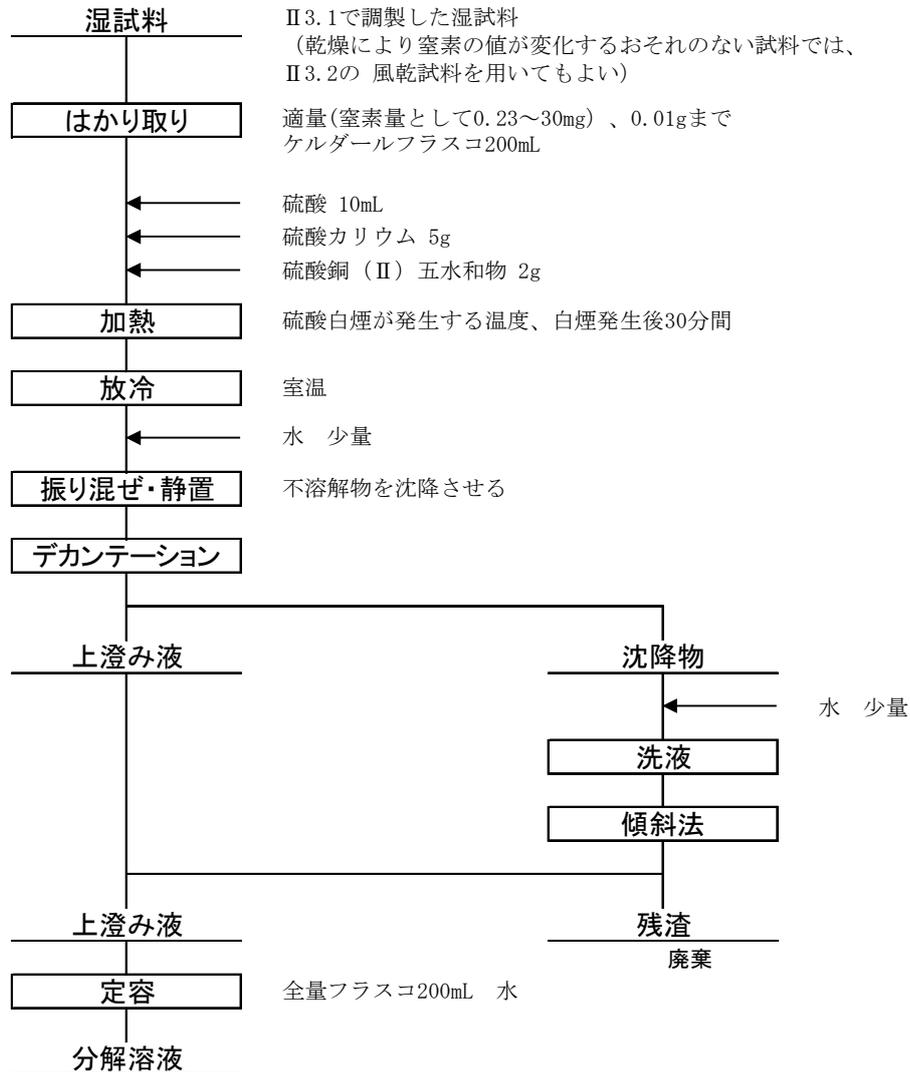
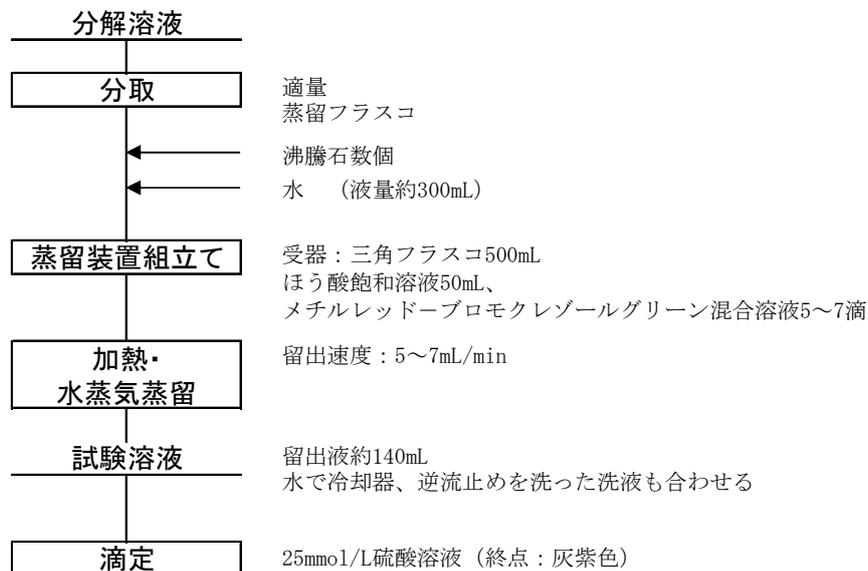
a：アミド硫酸の量(g)

b：アミド硫酸の純度(%)

x：滴定に要した 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

0.004855：50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液 1mL のアミド硫酸相当量(g)

(5)　分析フローシート

a) 分解溶液調製

b) 蒸留操作及び測定

4.8.1.2　インドフェノール青吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅（Ⅱ）五水和物を添加し、ケルダール分解法で前処理し、窒素をアンモニウムイオンにし、蒸留分離した後、インドフェノール青吸光光度法でアンモニウムイオンを定量し、全窒素を求める。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硫酸カリウム**：4.8.1.1(2)c)による。

c)　**硫酸銅(Ⅱ)五水和物**：4.8.1.1(2)d)による。

d)　**ほう酸溶液（飽和）**：4.8.1.1(2)e)による。

e)　**水酸化ナトリウム溶液(500g/L)**：4.8.1.1(2)g)による。

f)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)**：JISK8576 に規定する水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。この溶液は使用時に調製する。

g)　**ナトリウムフェノキシド溶液**：水酸化ナトリウム溶液(200g/L)55mL をビーカーに取り、冷水中で冷却しながら JIS K 8798 に規定するフェノール 25g を少量ずつ加えて溶かす。放冷後、JIS K 8034 に規定するアセトン 6mL を加え、水で 200mL とする。10℃以下の暗所に保存し、5 日間以上経過したものは使用しない。

h)　**次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 10g/L）**：次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）の有効塩素の濃度を求め(8)、有効塩素が約 10g/L になるように水で薄める。使用時に調製する。

i)　**窒素標準液(1mgN/mL)**：JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウムをデシケーター［JIS K 8228 に規定する過塩素酸マグネシウム(乾燥用)を入れたもの］中に 16 時間以上放置し、その 3.82g を取り、水に溶かして全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

j)　**窒素標準液(0.01mgN/mL)**：窒素標準液(1mgN/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(8)　次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）10mL を全量フラスコ 200mL に取り、水を標線まで加える。この 10mL を共栓三角フラスコ 300mL に取り、水を加えて約 100mL とする。よう化カリウム 1～2g 及び酢酸(1+1)6mL を加えて密栓し、よく振り混ぜて暗所に約 5 分間放置した後、50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。別に操作ブランク試験として水 10mL を取り、同じ操作を行って滴定値を補正する。次の式によって有効塩素量を算出する。

$$N = a \times f \times \frac{200}{10} \times \frac{1000}{V} \times 0.001773$$

ここで、

N：有効塩素量(g/L)

a：滴定に要した 50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f：　50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

0.001773：50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の塩素相当量(g)

V：次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）(mL)

(3)　器具及び装置

a)　蒸留装置：4.8.1.1(3)による。

b)　分光光度計

(4)　前処理操作

a)　分解溶液の調製

4.8.1.1(4)a)による分解操作を行い、分解液を調製する。

b)　試験溶液の調製

① a)の分解溶液の適量(9)を蒸留フラスコに移し、沸騰石数個及び水を加えて液量を約300mLとする。

② 蒸留フラスコを図Ⅱ4.8-1の例のように連結し、受器には共栓付メスシリンダー200mLを用い、ほう酸溶液（飽和）50mL(10)を入れる。

③ 4.8.1.1(4)b)③～④の操作を行う。ただし、留出液及び洗液は受器の共栓付メスシリンダー200mLに合わせ、水を200mLの標線まで加えたものを試験溶液とする。

④ 別に水30mLを取り、a)及びb)①～③の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

注(9)　窒素として0.032mg以上を含むように試料を取る。

注(10)　ほう酸溶液の代わりに硫酸(25mmol/L)50mLを用いてもよい。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：630nm

b)　検量線

窒素標準液を段階的に（窒素として0.004～0.08mg）全量フラスコ50mLに取り、水を加えて約25mLとし、(5)c)②～⑤の操作を行って吸光度を測定し、窒素の量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量（窒素として0.004～0.08mgを含む。）を全量フラスコ50mLに取り、水を加えて約25mLとする。

② ナトリウムフェノキシド溶液10mLを加え振り混ぜる。

③ 次亜塩素ナトリウム溶液（有効塩素 10g/L）5mL を加え、水を標線まで加え、栓をして振り混ぜる。

④ 液温を20～25℃に保って約30分間放置する(11)。

⑤ この溶液の一部を吸収セルに移し、波長630nm付近の吸光度を測定する。

⑥ 操作ブランク試験溶液について①～⑤の操作を行って吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d)　定量及び計算

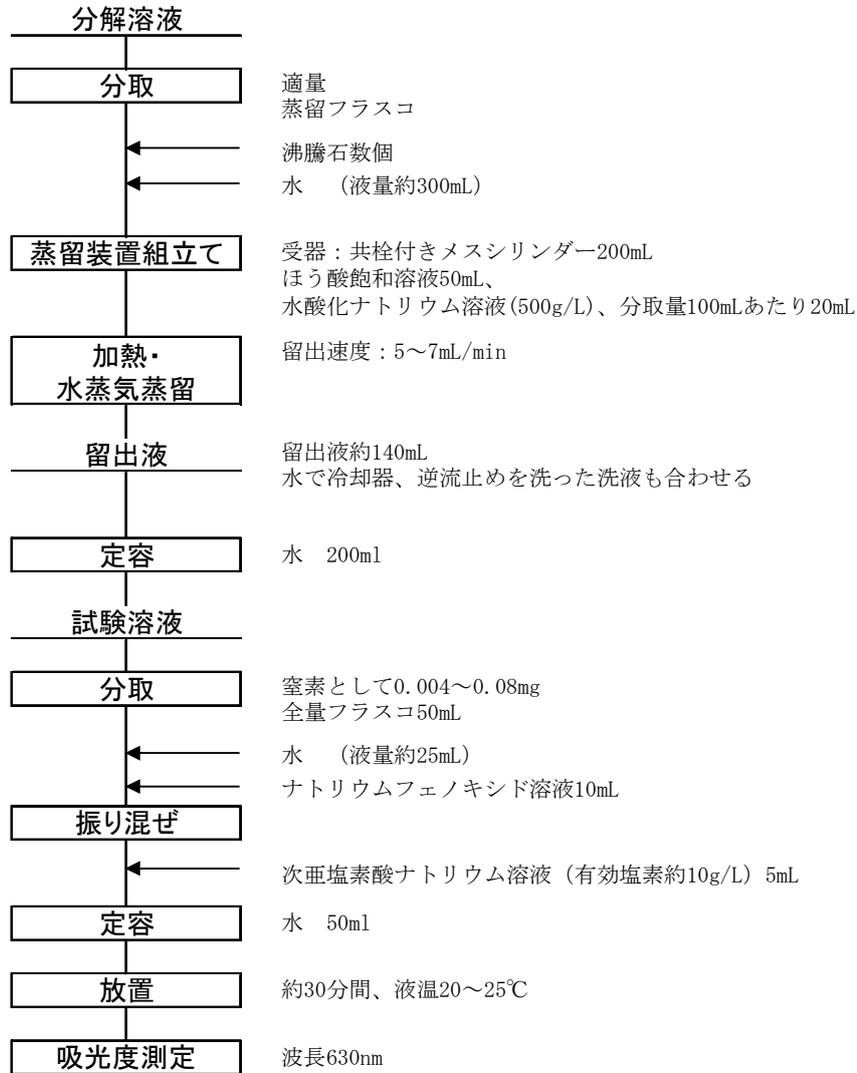
検量線から窒素の量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料1g当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

注(11)　液温が20～25℃のとき約30分間で発色は最高となり、その後30分間は安定である。

(6)　分析フローシート

a)　分解溶液の調製

4.8.1.1(6)(a)による。

b)　蒸留及び測定

4.8.2　アンモニア態窒素

4.8.2.1　中和滴定法

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振り混ぜによりアンモニア態窒素を抽出する。抽出溶液を分取し、蒸留後、滴定法を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**塩化カリウム溶液(2mol/L)**：JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 149g を水 1L に溶解する。

c)　**酸化マグネシウム**：重質酸化マグネシウムを 600～700℃で強熱する。

d)　**ほう酸溶液(飽和)**：4.8.1.1(2)e)による。

e)　**25mmol/L 硫酸**：4.8.1.1(2)b)による。

f)　**メチルレッド−ブロモクレゾールグリーン混合溶液**：4.8.1.1(2)f)による。

(3)　器具及び装置

a)　**蒸留装置**：4.8.1.1(3)による。

b)　**振り混ぜびん**

(4)　前処理操作

a)　**抽出溶液の調製**

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料 10g を振り混ぜびんに取り、塩化カリウム溶液(2mol/L)100mL を正確に加えて、1 時間振り混ぜる。

②　静置後、上澄液をデカンテーションにより採取したものを抽出溶液とする(1)。

b)　**試験溶液の調製**

①　a)で調製した抽出溶液の一定量を蒸留フラスコに取り、酸化マグネシウム約 1g を加え、沸騰石数個及び水を加えて液量を約 300mL とする。4.8.1.1(4)b)②～④により蒸留を行い、試験溶液とする。

②　別に水 100mL を蒸留フラスコに取って①の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

注(1)　抽出溶液に濁りがある場合にはガラス繊維ろ紙（450℃、2 時間加熱処理したもの）でろ過する。

c)　**滴定**

①　試験溶液の全量を用い、25mmol/L 硫酸溶液で溶液の色が灰紫になるまで滴定する。

②　別に操作ブランク試験として、(4)d)の溶液について a)の操作を行い、抽出溶液について得た滴定値を補正する。

d)　**定量及び計算**

Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのアンモニア態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$NH_4\text{-}N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{100}{W}$$

ここで、NH_4-N：試料中のアンモニア態窒素濃度(mgN/g)

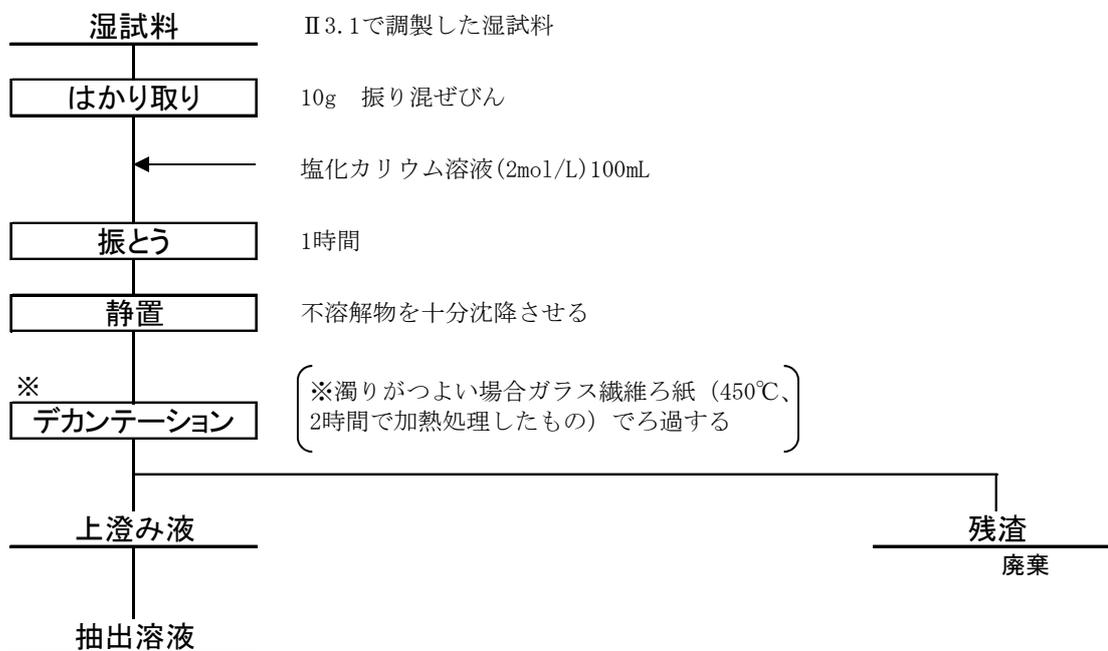
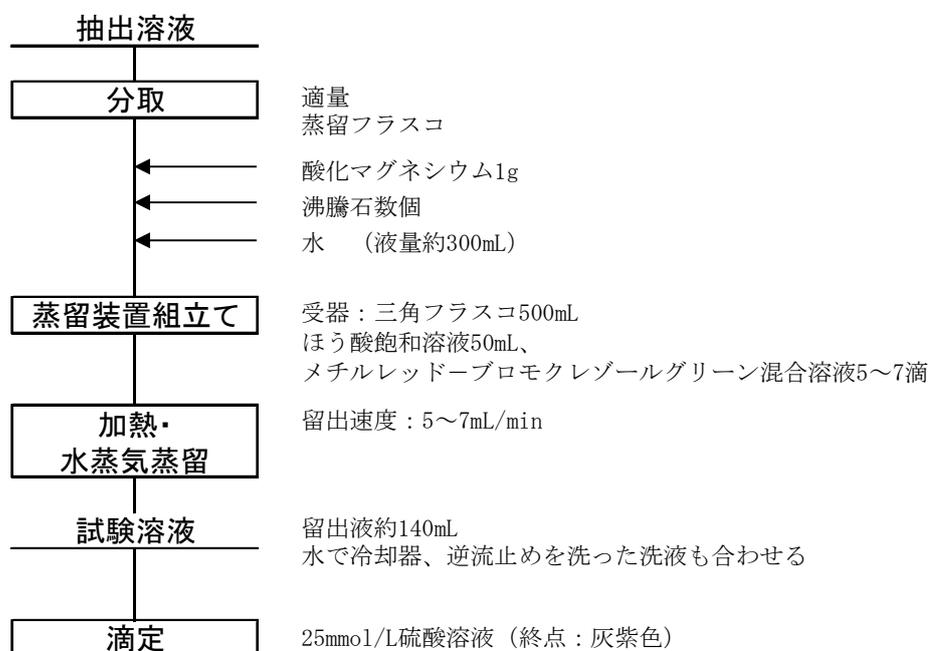
a：滴定に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)

b：操作ブランク試験に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

v：蒸留に用いたろ液の分取量(mL)
f：25mmol/L 硫酸溶液のファクター
0.700：25mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

(6)　分析フローシート

a) 抽出溶液の調製

b) 蒸留及び滴定

4.8.2.2　インドフェノール青法

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振り混ぜによりアンモニア態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、蒸留後、吸光光度法を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
b)　**塩化カリウム溶液(2mol/L)**：4.8.2.1(2)b)による。
c)　**酸化マグネシウム**：4.8.2.1(2)c)による。
d)　**ほう酸溶液(飽和)**：4.8.1.1(2)e)による。
e)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)**：4.8.1.2(2)f)による。
f)　**ナトリウムフェノキシド溶液**：4.8.1.2(2)g)による。
g)　**次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 10g/L)**：4.8.1.2(2)h)による。
h)　**窒素標準液(0.01mgN/mL)**：4.8.1.2(2)j)による。

(3)　器具及び装置

a)　**振り混ぜびん**
b)　**蒸留装置：4.8.1.1(3)による**
c)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

a)　抽出溶液の調製

4.8.2.1(4)a)により抽出溶液を調製する。

b)　試験溶液の調製

①　a)で調製した抽出溶液の一定量を蒸留フラスコに取り、酸化マグネシウム約 1g を加え、沸騰石数個及び水を加えて液量を約 300mL とする。
②　4.8.1.2(4)b)②～③により蒸留を行い、試験溶液とする。
③　別に水 100mL を蒸留フラスコに取って①～②の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：630nm 付近

b)　検量線

4.8.1.2(5)b)により、アンモニア態窒素の量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

4.8.1.2(5)c)①～⑥により試験溶液及び操作ブランク試験溶液の吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

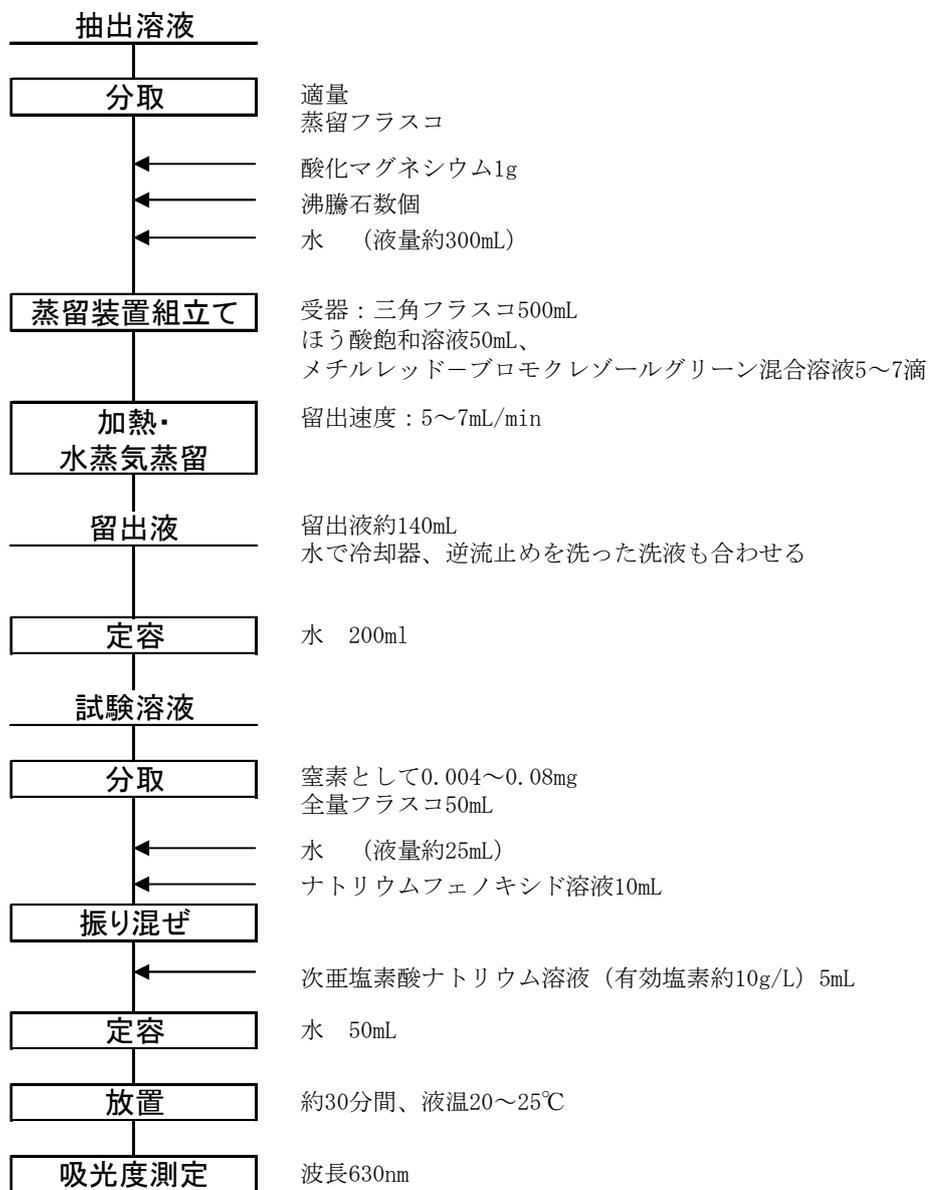
d)　定量及び計算

検量線からアンモニア態窒素の量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのアンモニア態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　抽出溶液の調製

4.8.2.1(6)a)による。

b)　蒸留及び測定

4.8.3　亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素

4.8.3.1　亜硝酸態窒素

(1)　測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振り混ぜにより亜硝酸態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定を行う。亜硝酸イオンは変化しやすいので、測定は抽出後直ちに行う。直ちに行えない場合には、短い日数であれば、0～10℃の暗所に保存してもよい。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　塩化カリウム(2mol/L)：4.8.2.1(2)b)による。

c)　4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液(10g/L)：JIS K 9066 に規定するスルファニルアミド（4-アミノベンゼンスルホンアミド）2g を JIS K 8180 に規定する塩酸 60mL と水約 80mL に溶かし、さらに水を加えて 200mL とする。

d)　二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム(1g/L)：JIS K 8197 に規定する N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩（二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム）0.2g を水に溶かして 200mL とする。褐色ガラスびん中に保存し、1 週間以上経過したものは使用しない。

e)　亜硝酸態窒素標準原液(1mgN/mL)(1)：JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウムを 105～110℃で約 4 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、亜硝酸ナトリウム 100％に対して 4.93g に相当する亜硝酸ナトリウムを全量フラスコ 1L に取り、水を標線まで加える。本溶液は、褐色ガラスびんに入れ冷蔵庫で保存する。

f)　亜硝酸態窒素標準液(0.2μgN/mL)：亜硝酸態窒素標準原液(1mgN/mL)10mL を全量フラスコ 1L に取り、水を標線まで加える。さらにその 10mL を全量フラスコ 500mL に取り水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(1)　標準原液は市販のものを使用してもよい

(3)　器具及び装置

a)　振り混ぜびん

b)　分光光度計

(4)　前処理操作

4.8.2.1(4)a)により抽出溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：540nm 付近

b)　検量線

亜硝酸態窒素標準液(0.2μgN/mL)1～10mL を段階的に目盛付試験管 10mL に取り、水を加えて 10mL とした標準列を調製する。4.8.3.1(5)c)①～③の操作を行い、亜硝酸態窒素量(mgN)と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 抽出溶液の適量（窒素として 0.2～2μg）を分取し、10mL 目盛付試験管に入れ、水を加えて 10mL とする。

② これに 4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加え振り混ぜ、5 分間放置する。次いで、二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で 20 分間放置する。

③ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

④ 別に操作ブランク試験として①で用いた抽出溶液の塩化カリウム(2mol/L)10mL を用い、①～③の操作をして吸光度を求め、抽出溶液について得た吸光度を補正する。

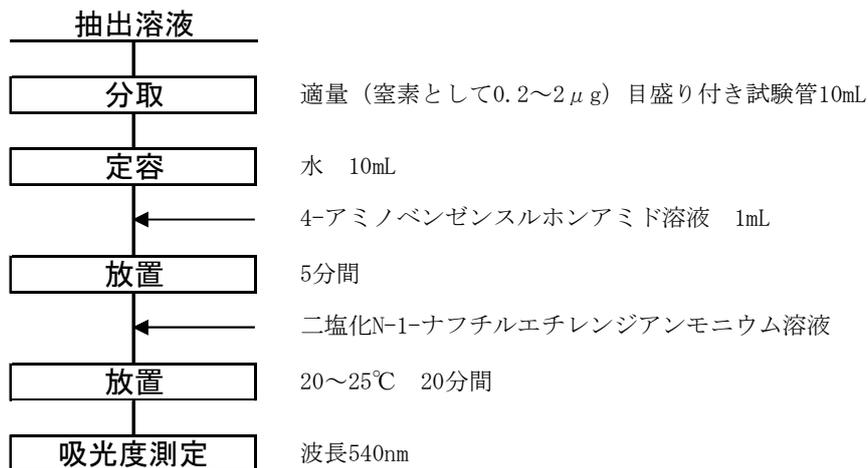
d)　定量及び計算

検量線から亜硝酸態窒素の量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの亜硝酸態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　抽出溶液の調製

4.8.2.1(6)による。

b)　測定

4.8.3.2　硝酸態窒素

(1)　試験方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振り混ぜにより硝酸態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、銅・カドミウムカラムによって還元して亜硝酸態窒素とし、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定を行う。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**塩化カリウム(2mol/L)**：4.8.2.1(2)b)による。

c)　**塩酸(1+5)**：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。

d)　**塩化アンモニウム－アンモニア溶液**：JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 100g を水約 700mL に溶かした後、JIS K 8085 に規定するアンモニア水 50mL を加え、さらに水を加えて 1L とする。

e)　**カラム充てん液**：塩化アンモニウム－アンモニア溶液を水で 10 倍に希釈する。

f)　**硝酸(1+39)**：JIS K 8541 に規定する硝酸を用いて調製する 5

g)　**カラム活性化液**：水 約 700mL に水酸化ナトリウム溶液(80g/L)70mL を加えたものに、JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 38g 及び JIS K 8983 に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物 12.5g を溶かし、さらに水酸化ナトリウム溶液(80g/L)を滴加して溶液の pH を 7 とした後、水を加えて 1L とする。

h)　**4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液(1g/L)**：4.8.3.1(2)c)による。

i)　**二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム溶液(1g/L)**：4.8.3.1(2)d)による。

j)　**硝酸態窒素標準液(0.1mgN/mL)**[(2)]：JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105～110℃で約 3 時間乾燥し、デシケーターで放冷後、硝酸カリウム 100%に対して 0.722g を全量フラスコ 1L に取り水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

k)　**硝酸態窒素標準液(2μg/mL)**：硝酸態窒素標準原液(0.1mgN/mL) 20mL を全量フラスコ 1L に取り水を標線まで加える。使用時に調製する。

l)　**銅・カドミウムカラム充てん剤**：粒状カドミウム(粒径 0.5～2mm のもの)約 40g を三角フラスコ 300mL に取り、塩酸(1+5)約 50mL を加えて振り混ぜて、カドミウムの表面を洗浄し、洗液を捨て、水約 100mL ずつで 5 回洗浄する。次に、硝酸(1+39)約 50mL を加えて振り混ぜてカドミウムの表面を洗浄し、洗液を捨てる[(3)]。この操作を 2 回行った後、水約 100mL ずつで 5 回洗浄する。次に、カラム活性化液 200mL を加えて約 24 時間放置し、カドミウムの表面に銅の皮膜を形成させる。この銅・カドミウムカラム充てん剤は、このまま密栓して保存することができる。なお、この方法で調製したものに代え、市販の銅・カドミウムカラム充てん剤を用いてもよい。しかし、メーカーによって粒径が異なるので使用説明書のとおり使用する。

注(2)　標準原液は市販のものを使用してもよい

注(3)　この廃液にはカドミウムが含まれているので処理に注意する

(3)　器具及び装置

a)　**振り混ぜびん**

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.8.2.1(4)a)～b)により抽出溶液を調製する。別に水 100mL を取り、4.8.2.1(4)a)～b)の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：540nm 付近

b)　検量線

硝酸態窒素標準液(2μgN/mL)1～10mL を段階的に全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加えた標準列を調製する。c)②～④の操作を行い、硝酸態窒素量(mgN)と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 抽出溶液の適量(窒素として 0.2～2μg)を分取し、100mL 全量フラスコに入れ、塩化アンモニウム－アンモニア溶液 10mL を加え、水を標線まで加える。

② この溶液を、銅・カドミウムカラムに通し、約 10mL/min で流下させ、最初の流出液約 30mL を捨て、次の流出液 30mL を測定溶液とする。

③ この測定溶液 10mL を比色管に取り、4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加え振り混ぜ、5 分間放置した後、二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で 20 分間放置する。

④ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

⑤ 別に操作ブランク試験溶液 100mL を用い、①～④の操作をして吸光度を求め、測定溶液について得た吸光度を補正する。

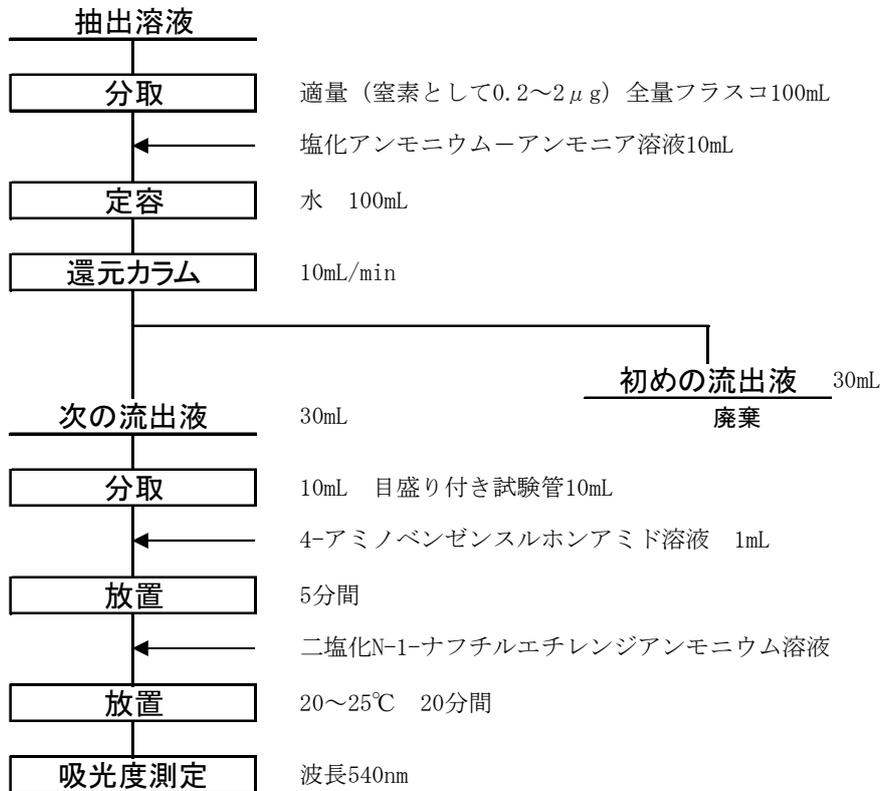
d)　定量及び計算

検量線から硝酸態窒素の量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硝酸態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　抽出溶液の調製

4.8.2.1(6)による。

b)測定

4.9　りん
4.9.1　全りん
(1)　測定方法の概要

試料の前処理法として、硝酸－過塩素酸分解法と硝酸－硫酸分解法がある。いずれかの分解法で前処理分解した試料を、モリブデン青（アスコルビン酸）吸光光度法で測定してりんを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硫酸(2+1)**：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 2 容を徐々に加えて調製する

c)　**モリブデン酸アンモニウム溶液**：JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と JIS K 8533 に規定するビス［(+)－タルトラト］二アンチモン(Ⅲ)酸二カリウム三水和物 0.24g を水約 300mL に溶かし、これに硫酸(2+1)120mL を加え、次に JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム 5g を溶かした後、水を加えて 500mL とする。

d)　**アスコルビン酸溶液(72g/L)**：JIS K 9502 に規定する L(+)－アスコルビン酸 7.2g を水に溶かして 100mL とする。0～10℃の暗所に保存すれば約 1 週間安定である。着色した溶液は使用しない。

e)　**モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液**：モリブデン酸アンモニウム溶液及びアスコルビン酸溶液を 5 対 1 の体積比で混合する。使用時に調製する。

f)　**りん標準液(50μgP/mL)**：JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105±2℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、その 0.2197g をはかり取り、適量の水に溶かして全量フラスコ 1000mL に入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。

g)　**りん標準液（5μgP/mL)**：りん標準原液(50μgP/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加える。使用時に調製する。

h)　***p*-ニトロフェノール溶液(1g/L)**：JIS K 8721 に規定する *p*-ニトロフェノール 0.1g を水に溶かし 100mL とする。

i)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200g を水に溶かし 1L とする。

j)　**水酸化ナトリウム溶液(40g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 40g を水に溶かし 1L とする。

k)　**硫酸(1+35)**：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する

(3)　装置

a)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

以下の a)または b)により試験溶液を調製する。

a)　**試験溶液の調製（硝酸－過塩素酸分解法）**

①　Ⅱ3.1 の湿試料の適量(1)を 0.01g の桁までビーカーにはかり取る。

②　硝酸 10mL を加えて熱板上で静かに加熱して、約 5mL に濃縮する。

③　これに硝酸 10mL を加えて再び加熱し、約 5mL になるまで濃縮する。分解の状況に応じてこの操作を繰り返す。

④　過塩素酸(60%)5mL を少量ずつ加える。熱板上で加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたらビーカーを時計皿で覆い、過塩素酸の白煙がビーカーの内壁を還流する状態に保つ(2)。

⑤　放冷後、ビーカーの内壁を少量の水で洗浄し、水約 30mL を加えて静かに加熱する。

⑥　不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種 B でろ過する。ビーカーの中の不溶解物及びろ紙を温水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせて室温まで放冷し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

b)　試験溶液の調製（硝酸－硫酸分解法）

①　(4) a)①及び②の操作を行う。

②　①の操作後の溶液に硫酸 5mL 及び硝酸 5mL を加え、加熱して硫酸の白煙が発生するまで濃縮し、さらに加熱して硫酸の白煙を短時間強く発生した後、放冷する。

③　この溶液に硝酸 5mL を加え、再び硫酸の白煙が発生するまで加熱する(2)。

④　放冷後水約 30mL を加え、約 10 分間穏やかに加熱する。

⑤　以下(4)a)⑥の操作を行う。これを試験溶液とする。

注(1)　Ⅱ3.2 風乾試料またはⅡ3.3 乾燥試料を用いてもよい。試料量は乾燥試料として約 1g をはかり取るとよい。

注(2)　この操作によって有機物が分解されず、溶液に色が残った場合には、硝酸 5mL を加えて加熱する操作を繰り返す。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：880nm または 710nm

b)　検量線

りん標準液(5μg/mL)1～8 mL を段階的に全量フラスコ 50mL に取り、(5)c)①～④の操作を行って吸光度を測定し、りんの量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量（りんとして 5～40µg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

②　この溶液を以下の方法で pH を中性に調節し、水を加えて約 40mL とする。まず水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を用い、次に水酸化ナトリウム(40g/L)で pH が中性になるように調節する。水酸化ナトリウム(40g/L)の添加は、溶液に金属水酸化物の沈殿が生じる直前にとどめる。必要に応じて硫酸(1+35)を用いて pH を中性に調節する(3)。

③　次に、モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液 3.5mL を加えて振り混ぜる。水を標線まで加え、20～40℃で 15 分間放置する(4)。

④　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 880nm または 710nm の吸光度を測定する。

⑤　全操作にわたって操作ブランク試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する。

注(3)　金属水酸化物の沈殿が少なく pH 調節が困難なときは、p-ニトロフェノール溶液　(1 g/L)数滴を加え、溶液がわずかに黄色を示すまで中和する。

注(4)　検量線作成時と同じ発色温度となるようにする。

備考 1　試料中にひ素（Ⅴ）が含まれると、りん酸イオンと同様に発色して妨害し、ひ素 1µg はりん約 0.35µg に相当する。このときは、別にひ素の量を定量し、補正する。

備考 2　鉄（Ⅲ）0.03g 以上は、モリブデン青を退色させる。アスコルビン酸溶液の添加量を増せば妨害を抑制できる。

d)　定量及び計算

検量線からりんの量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのりんの濃度(mgP/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　硝酸－過塩素酸分解法

b)　硝酸－硫酸分解法［モリブデン青吸光光度法］

湿試料
Ⅱ3.1で調製した湿試料
（乾燥によりりんの値が変化するおそれのない試料
では、Ⅱ3.2の 風乾試料を用いてもよい）

はかり取り
適量(乾燥試料として1g程度）、0.01gまで
ビーカー200mL

← 硝酸 10mL

加熱･濃縮
熱板100～150℃　液量5mLまで
分解の状況に応じて硝酸10mLを添加し濃縮を繰り返す

放冷

← 硫酸　5mL
← 硝酸　5mL

加熱
150～200℃
硫酸白煙が発生してから、さらに短時間強く（200℃以上）

放冷
室温

← 硝酸　5mL

加熱
150～200℃
硫酸白煙を十分発生させる
分解の状況に応じて硝酸5mLを添加し再び加熱する

放冷
室温

加熱
熱板100℃程度で穏やかに煮沸　10分間

放冷･静置
不溶解物を沈降させる

ろ過
ろ紙５種Ｂ

ろ液　｜　残渣

残渣 ← 温水　少量

ろ液 ←合わせる 残渣

ろ液　｜　残渣（廃棄）

定容
全量フラスコ100mL　水

試験溶液

c)　測定

4.9.2　りん酸態りん

(1)　測定方法の概要

試料をくえん酸三ナトリウム－炭酸水素ナトリウム－亜ジチオン酸ナトリウムにより抽出した CDB-P 画分、水酸化ナトリウム溶液により抽出した NaOH-P 画分、塩酸で抽出した HCl-P 画分に分画し、モリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法でそれぞれ定量する。CDB-P 画分の濃度が低い場合には溶媒抽出－モリブデン青（塩化第二すず還元）吸光光度法で定量する。

CDB とは、Citrate（くえん酸塩）、Dithionite（亜ジチオン酸塩）、Bicarbonate（炭酸水素塩）の頭文字をとったもの。本分画定量法により CDB-P 画分では鉄結合型りん酸とアルミニウム結合型りん酸の一部、NaOH-P 画分では CDB-P 画分で抽出されなかった残りのアルミニウム結合型りん酸、HCl-P 画分はカルシウム結合型りん酸が定量される。

りん酸態りんは様々な方法で測定されているが、本分析方法においては CDB-P をりん酸態りんと定義する。これは閉鎖性水域において底層水が貧酸素となった際に底質から溶出するりん酸態りんは主として鉄結合型りん酸であると考えられるためである。NaOH-P、HCl-P は調査の必要性に応じて測定するものとする。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**くえん酸三ナトリウム溶液（0.22mol/L）**：JIS K 8288 に規定するくえん酸三ナトリウム二水和物 31.8g を水に溶かして 500mL としたもの

c)　**炭酸水素ナトリウム溶液（0.11mol/L）**：JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 4.62g を水に溶かして 500mL としたもの

d)　**亜ジチオン酸ナトリウム**：操作ブランク試験においてりんの発色が起こらないもの

e)　**塩化ナトリウム溶液（1mol/L）**：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58.44g を水に溶かして 1L としたもの

f)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200g を水に溶かし 1L としたもの

g)　**水酸化ナトリウム溶液(40g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 40g を水に溶かし 1L としたもの

h)　**塩酸（1+1）**：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する

i)　***p*-ニトロフェノール溶液(1g/L)**：JIS K 8721 に規定する *p*-ニトロフェノール 0.1g を水に溶かし 100mL としたもの

j)　**硫酸(1+35)**：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する

k)　**硫酸(2+1)**：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 2 容を徐々に加えて調製する

l)　**モリブデン酸アンモニウム（A）溶液**：JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と JIS K 8533 に規定するビス［(+)－タルトラト］二アンチモン(Ⅲ)酸二カリウム三水和物 0.24g を水約 300mL に溶かし、これに硫酸(2+1)120mL を加え、次に JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム（スルファミン酸アンモニウム）5g を溶かした後、水を加えて 500mL とする。

m)　**アスコルビン酸溶液(72g/L)**：JIS K 9502 に規定する L(+)－アスコルビン酸 7.2g を水に溶かして 100mL とする。0～10℃の暗所に保存すれば約 1 週間安定である。着色した溶液は使用しない。

n)　**モリブデン酸アンモニウム（A）－アスコルビン酸混合溶液**：モリブデン酸アンモニウム（A）溶液及びアスコルビン酸溶液を 5 対 1 の体積比で混合する。使用時に調製する。

o)　**りん標準液(50μgP/mL)**：JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105±2℃で約 2

時間加熱し、デシケータ中で放冷した後、その 0.2197g をはかり取り、適量の水に溶かして全量フラスコ 1000mL に入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する(1)。

p)　りん標準液（5μgP/mL）：りん標準原液(50μgP/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加える。使用時に調製する

注(1)　市販のりん標準液を使用してもよい

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具（遠沈管、100mL 全量フラスコ、25mL 全量フラスコ、100mL 分液ロート）

b)　水浴

c)　遠心分離機

d)　振とう機

e)　分光光度計

(4)　前処理（分画操作）

a)　CDB-P画分

①　Ⅱ3.2 の風乾試料 0.5～2g を遠沈管にはかり取り、くえん酸三ナトリウム溶液（0.22mol/L）25mL、及び炭酸水素ナトリウム溶液（0.11mol/L）25mL を加えてガラス棒で軽く混ぜ、85℃の水浴中で 15 分間静置する。

②　①の遠沈管に亜ジチオン酸ナトリウム 1g を加えてガラス棒で軽く混ぜ、さらに 85℃の水浴中で 15 分間静置する。室温まで放冷する。

③　②の遠沈管に塩化ナトリウム溶液（1mol/L）10mL を加えてよく混合し、3000rpm で 10 分間遠心分離を行う。上澄み液を 100mL 全量フラスコに移し、水で定容する。これを CDB-P 画分とする。

b)　NaOH-P画分

①　(4)a)③の遠心分離後の残渣を水酸化ナトリウム溶液（40g/L）50mL で洗いこみながら 100mL 容器Ａ（ポリエチレン製）(2)に移して密栓し、振とう機で振とう（水平振とう；150rpm、16 時間）する。

②　①の 100mL 容器Ａの中身を遠沈管に移し、100mL 容器Ａを塩化ナトリウム溶液（1mol/L）10mL で洗った洗液と合わせてよく混合し、3000rpm で 10 分間遠心分離を行う。上澄み液を 100mL 全量フラスコに移し、水で定容する。これを NaOH-P 画分とする(2)。

注(2)　アルカリ性の溶液はガラス容器を傷めるので長時間の保存に適さない。速やかにポリエチレン製等、アルカリ性溶液に比較的耐性のある材質の容器に移すこと。

c)　HCl-P画分

①　(4)b)②の遠心分離後の残渣に水 20mL を加えてガラス棒で残渣をほぐし、これに塩酸（1+1）10mL を加えて沸騰水浴中で 30 分加熱する。

②　①の遠沈管に塩化ナトリウム溶液（1mol/L）10mL を加えてよく混合し、3000rpm で 10 分間遠心分離を行う。上澄み液を 100mL メスフラスコに移し、水で定容する。これを HCl-P 画分とする。

(5)　測定

a)　測定条件

①　測定波長 880nm

②　測定波長 720nm（注(3)により CDB-P を測定する場合）

b)　検量線

①　CDB-P 画分：りん標準液(5μg/mL)0.5～4 mL を段階的に 100mL 分液ロートに取り、(5)c)①～④または(5)c)注(3)の操作を行って吸光度を測定し、りん酸態りんの量と吸光度との関係線を作成する。

②　NaOH-P 画分及び HCl-P 画分：りん標準液(5μg/mL)0.5～4 mL を段階的に全量フラスコ 25mL に取り、(5)d)③～④の操作を行って吸光度を測定し、りん酸態りんの量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定（CDB-P画分(3)、NaOH-P画分、HCl-P画分共通）

①　測定する各画分の適量（りんとして 2.5～20μg を含む。ただし、CDB-P 画分については最大 0.5mL までとする。）をビーカー50mL に正確に分取する。

②　この溶液に硫酸(1+35)(4)を滴下し、中性付近で生成する金属水酸化物の沈殿がなくなるまで pH を微酸性側に調整する(5)。必要に応じて水酸化ナトリウム(40g/L)を用いてもよい。

③　モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液 2mL を加えて振り混ぜる。水を標線まで加え、20～40℃で 15 分間放置する(6)。

④　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 880nm の吸光度を測定する。

⑤　全操作にわたって操作ブランク試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する(7)。

注(3)　CDB-P 画分中のりん酸態りん濃度が低く、CDB-P 溶液使用量で 0.5mL 以上分取する場合は以下の方法で測定する。

1)　試験溶液の適量（りんとして 2.5～20μg を含む。ただし、最大 15mL までとする。）を水で 15mL とし、100mL 分液ロートにとる。

2)　これにモリブデンアンモニウム（B）溶液 5mL を加え、振り混ぜる。

モリブデン酸アンモニウム（B）溶液：JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 25g を水約 250mL に溶かし、これに硫酸(2+1)83mL を加え、水を加えて 500mL としたもの。

3)　JIS K 8810 に規定する 1-ブタノール 10mL を加え、振とう機で 2 分間振とうして 5 分間静置し、水層は捨てる。

4)　溶媒層に硫酸（1+35）10mL を加えてよく振り混ぜて溶媒層を洗浄し、水層は捨てる。

5)　溶媒層に塩化すず（Ⅱ）溶液 15mL を加え、振とう機で 1 分間振とうして 5 分間静置し、水層は捨てる。この際、できる限り水層を分離すること。

塩化すず（Ⅱ）溶液（保存原液）：JIS K 8136 に規定する塩化すず（Ⅱ）二水和物 7.58g を JIS K 8180 に規定する塩酸 25mL で溶かしたもの。必要に応じて加熱してもよい。調製後はポリエチレン容器に移し、冷蔵保存する。

塩化すず（Ⅱ）溶液：塩化すず（Ⅱ）（保存原液）1ml を硫酸（1+35）200mL に加えたもの。使用時調製する

6)　溶媒層を全量フラスコ 25mL に移す。分液ロートは JIS K 8101 に規定するエタノール（99.5）で洗い、その洗液も全量フラスコに移す。エタノールを標線まで加え、20～40℃で 30 分間放置する。

7)　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 720nm の吸光度を測定する。

8)　全操作にわたって操作ブランク試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する。

注(4)　試験溶液の分取量が多く硫酸(1+35)あるいは水酸化ナトリウム(40g/L)での中和が困難な場合は、初めに硫酸（2+1）あるいは水酸化ナトリウム(200g/L)を滴下して、概ね

中性付近としてから、硫酸(1+35)あるいは水酸化ナトリウム(40g/L)を使用してもよい。

注(5)　金属水酸化物の沈殿が少なく pH 調節が困難なときは、p－ニトロフェノール溶液(1 g/L)数滴を加え、溶液が黄色からほぼ無色を示すまで中和する。

注(6)　検量線作成時と同じ発色温度となるようにする。

注(7)　試料に濁りまたは色がある場合は c)①と同量の試料を C)②と同様に pH 調整し、モリブデン酸アンモニウム（A）－アスコルビン酸混合溶液 2mL に代えてモリブデン酸アンモニウム（A）溶液 2mL を用いて③の操作を行ってこの溶液を対照液として吸光度を測定するか、この溶液の吸光度を測定して試料について得た吸光度を補正する。ただし、これらの場合は、試料に対しての⑤による操作ブランク試験の補正は行わない。

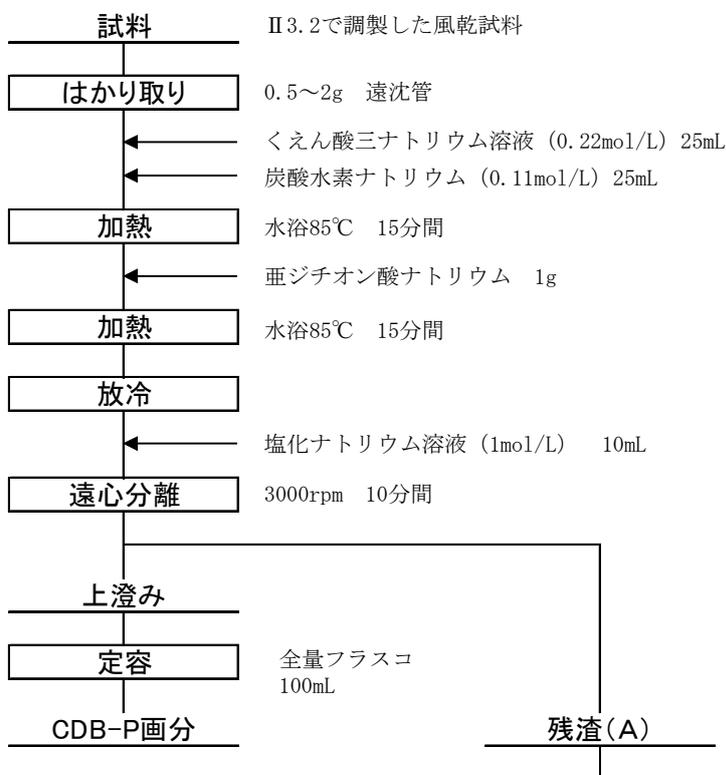
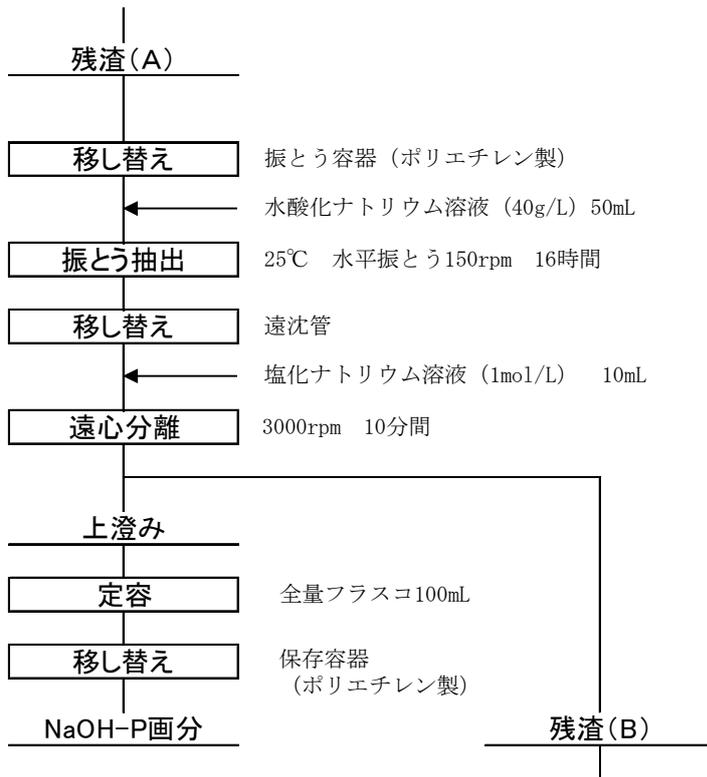
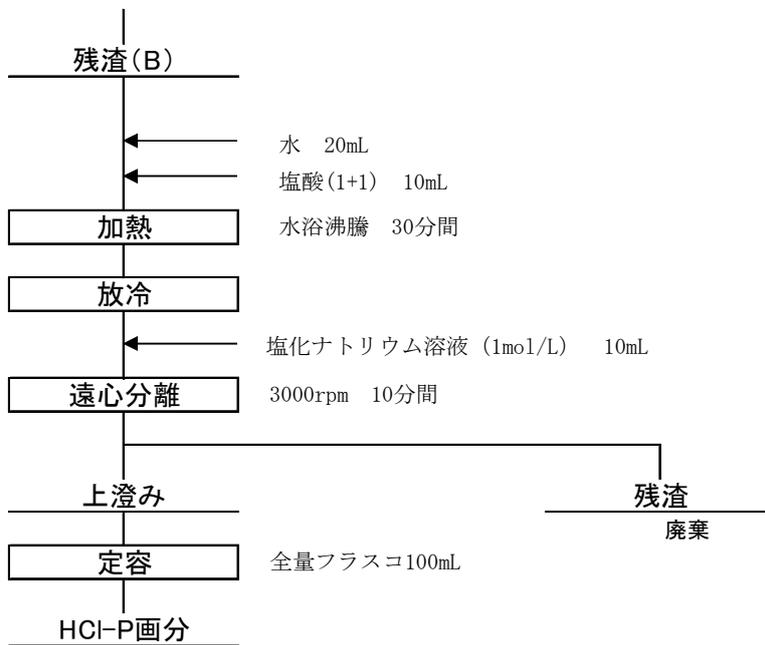
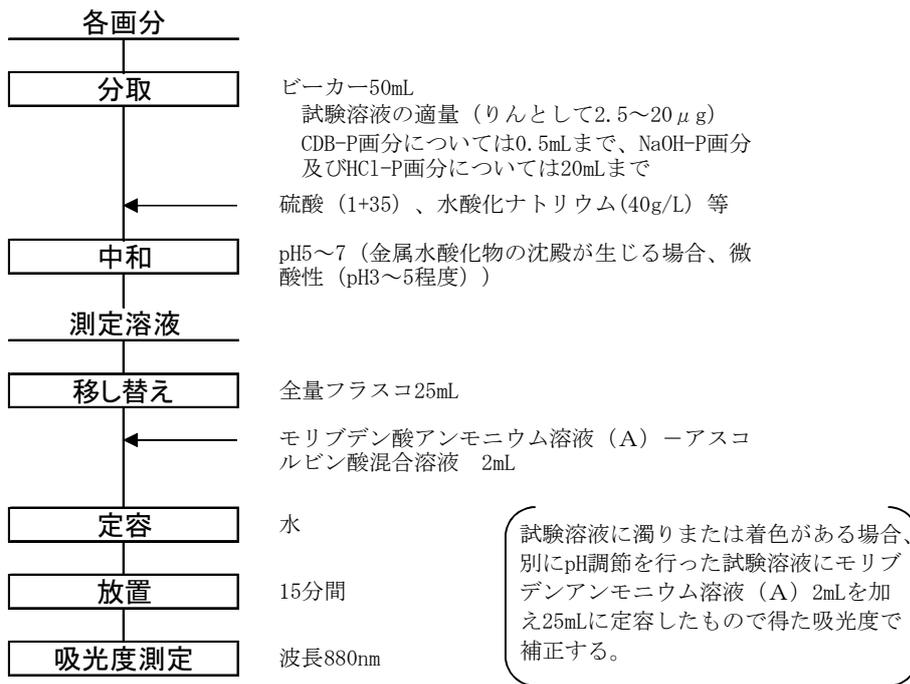
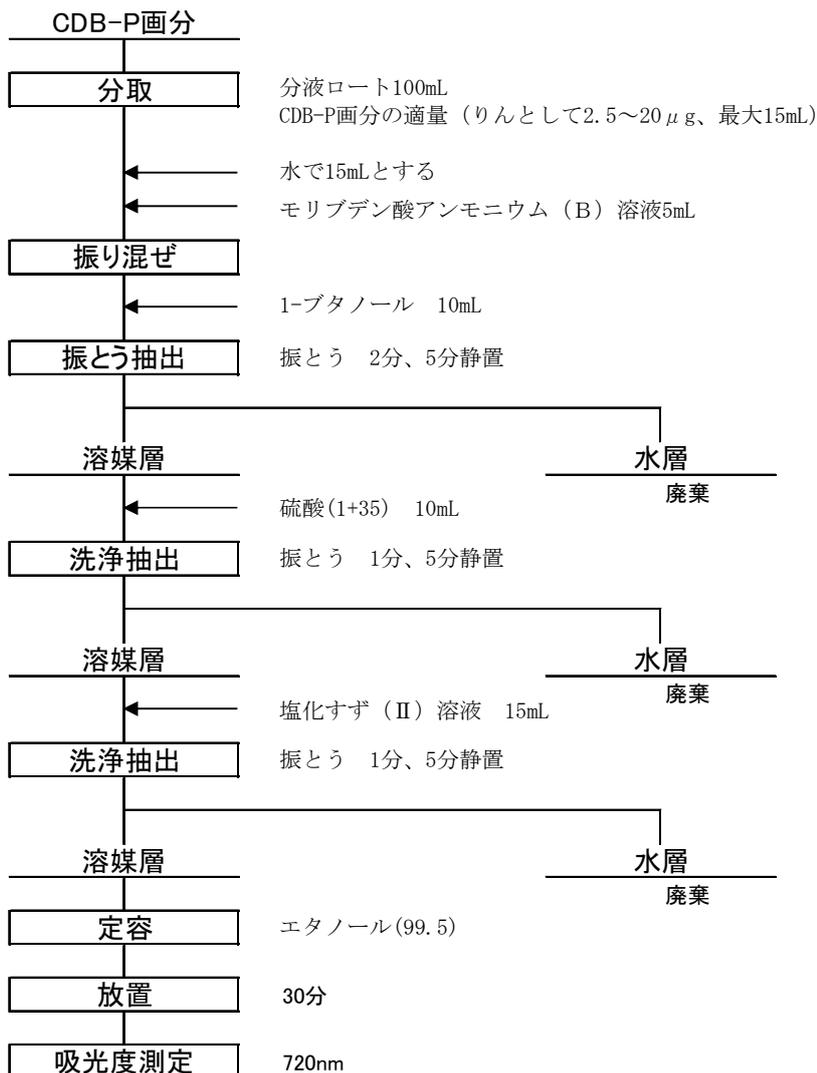
備考 1.　試料中にひ素（Ⅴ）が含まれると、りん酸イオンと同様に発色して妨害し、ひ素 1μg はりん約 0.35μg に相当する。このときは、別にひ素の量を定量し、補正する。

備考 2.　鉄（Ⅲ）0.03g 以上は、モリブデン青を退色させる。アスコルビン酸溶液の添加量を増せば妨害を抑制できる。

d)　定量及び計算

検量線から各画分のりんの量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのりんの濃度(mgP/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　前処理（CDB-P分画操作）

b)　前処理つづき（NaOH-P分画操作）

c)　前処理続き（HCl-P分画操作）

d)　測定

e)　測定（CDB-P画分中のりん酸態りんの濃度が低い場合（(5)c)注(3)）

4.10　全有機炭素（TOC）

(1)　測定方法の概要

試料の前処理は、塩酸(1+11)を添加し、無機の炭酸塩と炭酸水素塩を二酸化炭素に換えて除去した後、全有機炭素を元素分析計(1)で測定する。なお、本分析方法により全窒素及び全有機窒素（TON）も同時に測定可能である（備考 1)。

注(1)　試料を熱分解により、有機物を構成する主要元素である水素、炭素、窒素をそれぞれ水、二酸化炭素、窒素のガスに変換し、これらを熱伝導度検出器等によって検出する。これらのガスの分離・検出方法として水、二酸化炭素を吸収管により除去して検出するものやガスクロマトグラフィーにより分離して検出するものが市販されている。

備考 1　底質中の窒素を元素分析計で測定する場合には、全窒素は(4)a)で調製した試料を、全有機窒素（TON）は(4)b)の前処理を行った測定試料を用い、炭素と同時に出力される窒素の値を、標準物質の窒素の値を用いた検量線で計算する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定するＡ３の水または同等品
b)　**塩酸(1+11)**：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。
c)　**アセトアニリド(C:71.09%、N:10.36%)**：元素分析用
d)　***p*-ニトロアニリン(C:52.17%、N:20.28%)**：元素分析用
e)　**スルファニル酸(C:41.6%、N:8.1%)**：元素分析用
f)　**酸化銅（ワイヤー）**：元素分析用
g)　**還元銅（ワイヤー）**：元素分析用
h)　**ヘリウム**：高純度ヘリウム(99.999%以上)
i)　**酸素**：高純度酸素(99.999%以上)
j)　**水素**：高純度水素(99.999%以上)

(3)　器具及び装置

a)　**乾燥器**
b)　**磁製乳鉢、めのう乳鉢**
c)　**ミル**：有機物の汚染がないよう清浄にしたもの
d)　**ふるい**：JIS Z 8801-1 に規定する金属製網ふるいで、目開きが 250μm のもの
e)　**デシケーター**
f)　**精密天秤**：0.001mg の桁まで秤量できる天秤
g)　**遠心分離機**
h)　**元素分析計**：試料中の有機物質を、酸素あるいは空気気流中の燃焼炉で完全に二酸化炭素と水に分解でき、炭素相当、窒素相当の指示値が得られるもので、乾燥重量当たりの有機炭素として 0.1mg/g を測定できるもの。なお、窒素含有量も測定する場合、乾燥重量当たりの窒素として 0.2mg/g を測定できること。

(4)　前処理操作

a)　試料の調製

①　Ⅱ3.3 で調整した乾燥試料を、磁製の乳鉢を使いよく粉砕し、さらにミルを用いて細かく粉砕する。
②　目開き 250μm の金属製網ふるいでふるいがけをおこなう。なお、250μm でふるうのは、

均質な試料として、試料採取誤差を少なくすることが目的である。ふるいがけした試料はガラスねじ口びんやスチロール棒びんに保管する。

b)　試料の前処理（炭酸塩除去）(2)

① (4)a)で調製した乾燥試料約 1g を磁製乳鉢、次にめのう乳鉢でよくすりつぶして、あらかじめ質量を測定した共栓付遠沈管 10mL に入れ、100～105℃で乾燥させた後、0.01mg の桁まで共栓付遠沈管ごと秤量する。

② 塩酸(1+11)5mL を試料に数滴ずつ(3)加えていく。超音波洗浄器などを利用してよく混合する。フィルムシートでふたをして一晩放置する。このとき無機態のものが気体として揮散する（例：貝中の炭酸カルシウムが二酸化炭素となる)。

③ 放置後、塩酸(1+11)を数滴加え、新たな発泡がみられないことを確認する(4)。2500rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄水を捨てる。3mL の水を加え、振り混ぜて、再度遠心分離を行い、上澄水を捨てる。この操作を 2～3 回行い、塩酸を除去する。

④ 残渣を共栓付遠沈管ごと 100～105℃で乾燥した後、秤量し、塩酸処理による重量の減少量分を求める。乾燥した試料をよく混合し、測定に供する。

注(2)　炭酸カルシウムは 825℃で分解して二酸化炭素を発生する。内湾・外洋などの底質試料の場合は試料をあらかじめ希塩酸またはりん酸処理をして、無機性の炭酸塩を除去しておく必要がある。

注(3)　急激な発泡がみられる場合には一旦加えるのをやめ、発泡が治まるのを待ってから加えること。

注(4)　発泡がみられる場合は 2500rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄水を捨てて②の操作を繰り返す。

(5)　測定

a)　測定条件

元素分析計は複数の方式があり、操作方法はそれぞれ異なっているので、それぞれの機種についての構造をよく理解したうえで、添付されている使用説明書に従って、測定前の諸調整及び十分なウォーミングアップを行った上で測定を行うこと。

特に、本分析方法では装置の各流路でのガス漏れは直ちに測定に異常をもたらす。絶えず、ガス漏れに留意し、特に燃焼管、還元管または吸収管等を備えた装置にあっては、それらを交換した際に必ずガス漏れテストを行う。

b)　検量線

装置の取扱説明書に従って、検量線（ブランクと標準物質）を作成する。例えば、アセトアニリド 0.1～6.0mg を 0.001mg の桁まで正確にはかり取り、測定を行って炭素量と指示値との関係線を作成する。底質の炭素量と窒素量の比率に近い標準物質を使用する。

c)　試料の測定

① (4)b)の前処理試料の適量（10～100mg 程度）を 0.001mg の桁まで、サンプルボートまたはカプセルにはかり取る。カプセルを用いる装置では、試料をはかり取ったのち、ピンセット等を用いて、なるべく空隙に窒素が残らないように試料を包み込む。

② サンプルボートまたはカプセルを、オートサンプラーに設置、あるいは手動で元素分析計に導入し、測定を行い試料中の炭素量相当の指示値を得る。

③ 操作ブランク試験として、サンプルボートまたはカプセルに試料を入れない状態で①～②の操作を行い、②の試料の指示値を補正する。

④ 一定数の試料の測定ごとに感度変化チェックサンプルとして、サンプルボートまたはカプセルに検量線の範囲内となるよう標準物質をはかり取り、②の操作により標準物質量あ

たりの炭素量相当の指示値の変動が 20%以内であることを確認する。

d)　定量及び計算

検量線から試料の炭素量(mg)を算出し、(4)b)①の乾燥試料量(g)を(4)b)④の塩酸処理後の減量分で補正して、乾燥試料 1g 当たりの全有機炭素の濃度(mg/g)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試料の調製

b)　調製試料の前処理・測定

調製試料

すりつぶし　　約1g　磁製乳鉢及びめのう乳鉢

はかり取り　　1g（0.01mgまで）　共栓付遠沈管10mL（あらかじめ質量を測定しておく）

乾燥　　100～105℃　1時間

質量測定　　0.01mgまで（共栓付遠沈管ごと）

※2

←　塩酸（1+11）5mL　数滴ずつ（急激な発泡がある場合発泡が治まるまで待つ）
超音波洗浄器等でよく混合

酸処理　　一晩程度放置

←　塩酸（1+11）数滴
新たな発泡がないことを確認する(※1)

（※1　新たな発泡がみられた場合は※2の操作を発泡がみられなくなるまで繰り返す）

遠心分離　　2500rpm　10分間

残渣　　　　上澄み　廃棄

洗浄・中和　　水3mLで残渣を洗浄、遠心分離を繰り返す（上澄みが中性となるまで）

乾燥　　100～105℃　十分乾燥するまで

質量測定　　0.01mgまで（共栓付遠沈管ごと）（塩酸処理による減量率を求める）

塩酸処理試料

はかり取り　　適量（10～100mg程度、0.001mgまで）
サンプルボートまたはカプセル（装置による）

元素分析

4.11　シアン化合物

4.11.1　4-ピリジンカルボン酸－ピラゾロン吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に水 250mL を加え、りん酸で中和後、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加し、りん酸及び EDTA 溶液を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。その一部を取り、酢酸で中和した後、クロラミンT溶液を加えて塩化シアンとし、4-ピリジンカルボン酸－ピラゾロン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**フェノールフタレイン溶液(5g/L)**：JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 0.5g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)50mL に溶かし、水を加えて 100mL とする。

c)　**アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)**：JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム（スルファミン酸アンモニウム）10g を水に溶かして 100mL とする。

d)　**EDTA 溶液**：JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10g を水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を数滴加えて微アルカリ性とし、水を加えて 100mL とする。

e)　**りん酸**：JIS K 9005 に規定するもの

f)　**酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)**：JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g を水 50mL に溶かし、JIS K 8085 に規定するアンモニア水 35mL を加え、水で 100mL とする。

g)　**りん酸塩緩衝液(pH7.2)**：JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 17.8g を水約 300mL に溶かし、りん酸二水素カリウム溶液(200g/L)を pH7.2 になるまで加え、水で 500mL とする。

h)　**クロラミン T 溶液(10g/L)**：JIS K 8318 に規定する p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム三水和物（クロラミン T）0.62g を水に溶かして 50mL とする。使用時に調製する。

i)　**4-ピリジンカルボン酸－ピラゾロン溶液**：JIS K 9548 に規定する 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン 0.3g を JIS K 8500 に規定する N,N-ジメチルホルムアミド 20mL に溶かす。別に 4-ピリジンカルボン酸 1.5g を水酸化ナトリウム溶液(40g/L)約 20mL に溶かし、塩酸(1+10)を滴加して pH を約 7 とする。両液を合わせ、水を加えて 100mL とする。この溶液は 10℃以下の暗所に保存し、20 日間以上経過したものは使用しない。

j)　**0.1mol/L 硝酸銀溶液**：JIS K 8550 に規定する硝酸銀 17g を水に溶かして褐色の全量フラスコ 1000mL に取り、水を標線まで加える。

標定：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムを 600℃で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。NaCl100%に対してその 1.169g を取り、小量の水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を取り、水を加えて液量を約 50ml とし、デキストリン溶液［JIS K 8646 に規定するデキストリン水和物 2g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する］5mL 及び指示薬としてフルオレセインナトリウム溶液(2g/L)［JIS K 8830 に規定するウラニン（フルオレセインナトリウム）0.2g を水に溶かして 100mL とする］3、4 滴を加え、この 0.1mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、黄緑色の蛍光が消え、わずかに赤くなるときを終点とする。次の式によって 0.1mol/L 硝酸銀溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.005844}$$

ここで、a：塩化ナトリウムの量(g)
b：塩化ナトリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L 硝酸銀溶液(mL)
0.005844：0.1mol/L 硝酸銀溶液 1mL の塩化ナトリウム相当量(g)

k)　シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)：JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 0.63g を少量の水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液(20g/L)2.5mL を加え、水で 250mL とする。この溶液は使用時に調製し、その濃度は次の方法で求める。

この溶液 100mL を取り、指示薬として *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニンのアセトン溶液(0.2g/L)［JIS K 8495 に規定する *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン（5-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-チオキソ-4-チアゾリジノン）20mg を JIS K 8034 に規定するアセトン 100mL に溶かす。］0.5mL を加え、0.1mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、溶液の色が黄から赤になったときを終点とする。次の式によってシアン化物イオン標準液の濃度(mgCN⁻/mL)を算出する。

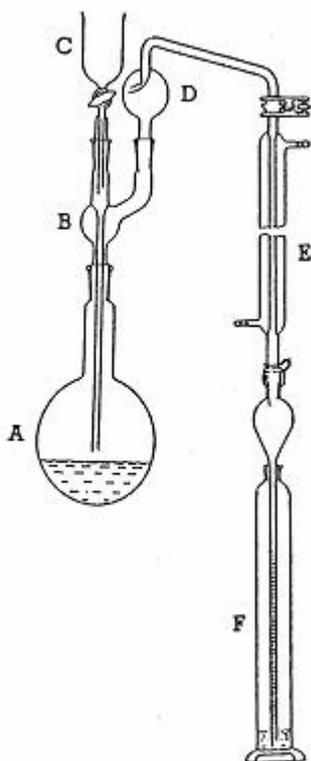
$$C = a \times f \times 5.204 \times \frac{1}{100}$$

ここで、C：シアン化物イオン標準液(mgCN⁻/mL)
a：滴定に要した 0.1mol/L 硝酸銀溶液(mL)
f：0.1mol/L 硝酸銀溶液のファクター
5.204：0.1mol/L 硝酸銀溶液 1mL のシアン化物イオン相当量(mg)

l)　シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL)：シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に入れ、水酸化ナトリウム溶液(20g/L)100mL を加えた後、水を標線まで加える。その 10mL を全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。この溶液の濃度は、シアン化物イオン標準液(1mgCN⁻/mL)の濃度から算出する。

(3)　装置

a)　蒸留装置：図Ⅱ4.11-1 に示す。

b)　分光光度計

A：蒸留フラスコ 500mL
B：連結導入管
C：注入ロート
D：トラップ球
E：冷却器
F：共栓メスシリンダー200mL（または 100mL）

図Ⅱ4.11-1 蒸留装置（一例）

(4)　前処理操作

a)　1次蒸留

① Ⅱ3.1 の湿試料[(1)]5～10g を 0.01g の桁まで蒸留フラスコ 500mL にはかり取り、水 250mL を加える。

② 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)数滴を加える。この溶液がアルカリ性の場合は、赤い色が消えるまでりん酸で中和する。

③ アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)1mL を加える[(2)]。

④ 蒸留フラスコを接続し、受器には共栓メスシリンダー200mL を用い、これに水酸化ナトリウム溶液(20g/L)20mL を入れ、冷却管の先端を受液中に浸す。

⑤ 蒸留フラスコにりん酸 10mL を加え、次に EDTA 溶液 20mL[(3)]を加える。

⑥ 数分間放置した後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度 2～3mL/min で蒸留する[(4)(5)]。受器の液量が約 150mL になったら、冷却管の先端を内溶液から離して蒸留を止める。冷却管の内外を少量の水で洗い、洗液は留出液と合わせる。

b)　2次蒸留（試験溶液の調製）

① 酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)10mL[(6)]を留出液に加え、よく振り混ぜた後、水を標線まで加えて振り混ぜ、約 30 分間放置する[(7)]。

② ろ紙 5 種 C でろ過を行い、ろ液 100mL を蒸留フラスコ 500mL に取り、水 150mL を加える。

③ 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)数滴を加え、りん酸で中和する。

④ a)④～⑥と同様に操作する。ただし、受器として共栓メスシリンダー100mL を用い、受器の留出液が約 90mL になったら蒸留を止める。

⑤ 水を標線まで加えて振り混ぜ、これを試験溶液とする。

注(1)　水質試験では、採取後直ちにアルカリ性としてシアン化合物を固定するが、底質試料に同様の処理を行うと、シアン化合物が液相に移行し損失するおそれがあるので、現地処理をせず、試料は 0～10℃の冷蔵庫に保存し、できるだけ速やかに試験する。

注(2)　亜硝酸イオンが共存すると、EDTA と反応してシアン化合物が生成する。アミド硫酸アンモニウム溶液は亜硝酸イオンの妨害を除くために添加する。100g/L 溶液 1mL は亜硝酸イオン約 35mg に対応する。

注(3)　底質中のシアン化合物は多くの金属イオンと反応して金属錯体として存在している場合が多い。EDTA はこのような金属イオンをマスキングする。金属イオンが多い場合は EDTA 溶液の添加量を増やす。

注(4)　留出速度が早いとシアン化水素が完全に留出しないので、3mL/min 以下に保つようにする。

注(5)　蒸留中、冷却管の先端は常に液面下 15mm に保つようにする。

注(6)　留出液中に硫化物イオンが共存すると、ピリジン－ピラロゾン法等の吸光光度法で負の誤差を生じるので、酢酸亜鉛アンモニア溶液を加えて沈殿除去する。この溶液(100g/L)1mL は硫化物イオン約 14mg に相当する。

注(7)　硫化亜鉛の白色沈殿とともに、水酸化亜鉛の白色沈殿が生じる。水酸化亜鉛の沈殿生成により溶液の pH が低下し、さらに沈殿が生成するので、しばらく放置する。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：638nm

b)　検量線

シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL) 0.5～9mL を全量フラスコ 50mL に段階的に取り、水を加えて約 10mL とし、(5)c)②～⑤の操作を行って吸光度を測定し、シアン化物イオンの量と吸光度の関係線を作成する。

c)　測定

① (4)b)で調製した試験溶液の適量（25mL 以下、CN⁻として 0.5～9μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

② 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)1 滴を加え、静かに振り混ぜながら酢酸(1+8)を滴加して中和した後、りん酸塩緩衝液(pH7.2)10mL(8)を加え、密栓して静かに振り混ぜる。

③ クロラミン T 溶液(10g/L)0.5mL を加え、直ちに密栓して静かに振り混ぜ、約 5 分間放置する。

④ 4-ピリジンカルボン酸－ピラゾロン溶液 10mL を加え、さらに水を標線まで加え、密栓して静かに振り混ぜた後 25±2℃の水浴中に 30 分間放置する(9)。

⑤ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 638nm 付近の吸光度を測定する。

⑥ 操作ブランク試験として水 10mL を全量フラスコ 50mL に取り、りん酸塩緩衝液(pH7.2)10mL を加えた後、③～⑤の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

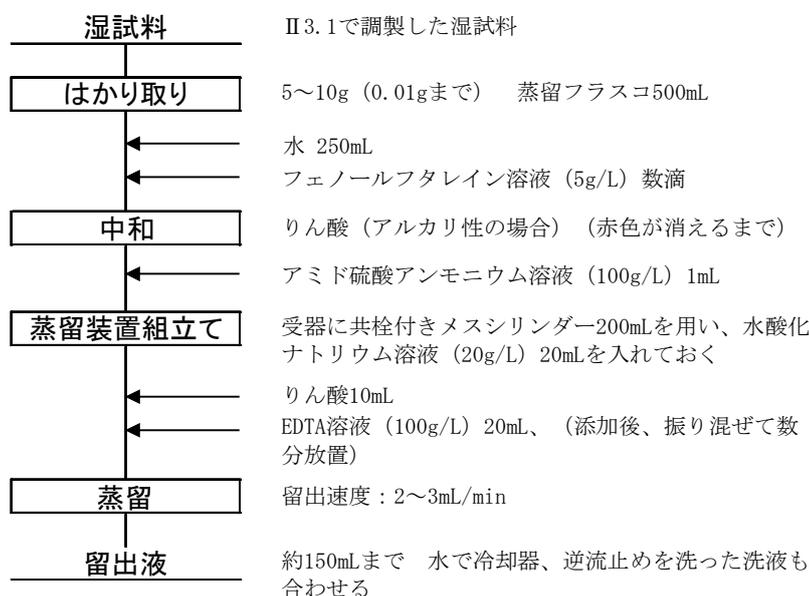
d)　定量及び計算

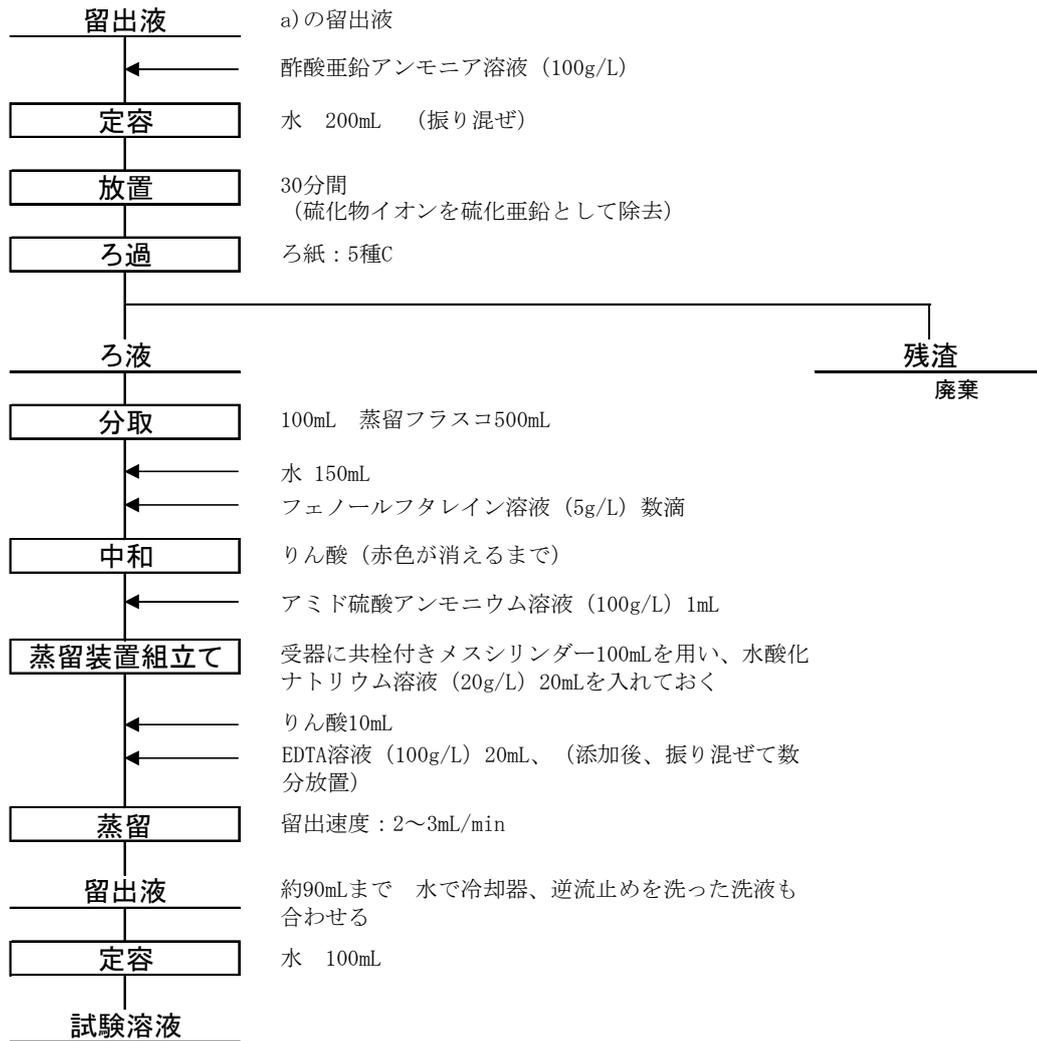
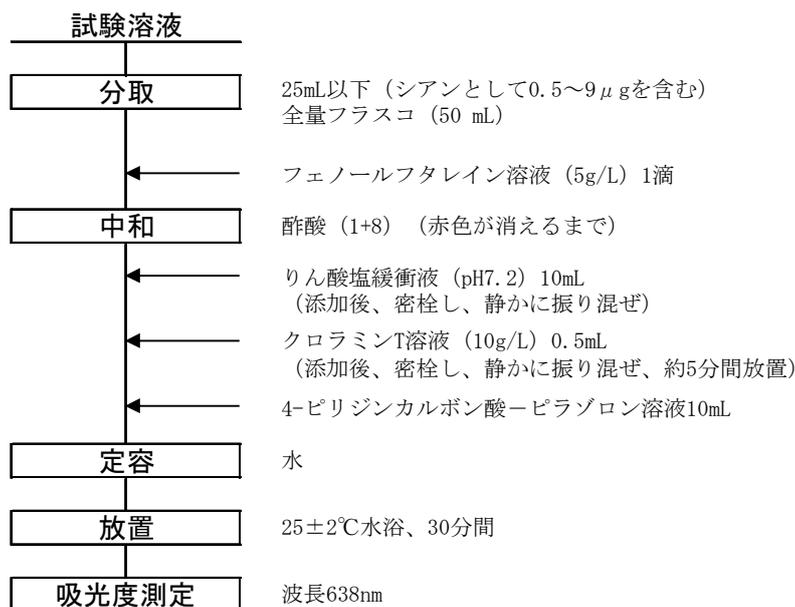
検量線からシアン化物イオンの量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのシアン化合物の濃度(mgCN⁻/kg)を算出する。

注(8)　発色時の pH は 7～8 の範囲に入らなければならない。

注(9)　20℃以下では十分に発色せず、また 30℃以上では発色も早いが退色も早くなる。

(6)　分析フローシート

a)　1次蒸留

b)　2次蒸留（試験溶液の調製）

c)　測定

4.11.2　ピリジンーピラゾロン吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料に水 250mL を加え、りん酸で中和後、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加し、りん酸及び EDTA 溶液を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。その一部を取り、酢酸で中和した後、クロラミンＴ溶液を加えて塩化シアンとし、ピリジンーピラゾロン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**フェノールフタレイン溶液(5g/L)**：4.11.1(2)b)と同じ。

c)　**アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)**：4.11.1(2)c)と同じ。

d)　**EDTA 溶液**：4.11.1(2)d)と同じ。

e)　**りん酸**：4.11.1(2)e)と同じ。

f)　**酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)**：4.11.1(2)f)と同じ。

g)　**りん酸塩緩衝液(pH6.8)**：JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 17.0g と JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム（無水）17.8g を水に溶かして 500mL とする。

h)　**クロラミンＴ溶液(10g/L)**：4.11.1(2)h)と同じ。

i)　**ピリジンーピラゾロン溶液**：JIS K 9548 に規定する 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン 0.25g を 75℃の温水 100mL に溶かして室温まで冷却する（完全に溶けなくても差し支えない)。これにビス(3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン)0.02g をピリジン 20mL に溶かした液を加えて混ぜる。使用時に調製する。

j)　**シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL)**：4.11.1(2)l)と同じ。

(3)　装置

a)　**蒸留装置**：4.11.1(3)a)と同じ。

b)　**分光光度計**

(4)　前処理操作

4.11.1(4)a)及び b)の操作を行い、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

分析波長：620nm

b)　**検量線**

シアン化物イオン標準液(1μgCN⁻/mL)0.5～9mL を全量フラスコ 50mL に段階的に取り、水を加えて約 10mL とし、(5)c)②～⑦の操作を行って、シアン化物イオンの量と吸光度の関係線を作成する。

c)　**測定**

①　(4)で調製した試験溶液の適量（25mL 以下、CN⁻として 0.5～9μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

②　指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)を 1 滴加え、静かに振り混ぜながら溶液の赤い色が消えるまで酢酸(1+8)を滴下する。

③　りん酸塩緩衝液（pH6.8）10mL を加え(10)、密栓して静かに振り混ぜる。

④　これにクロラミン T 溶液(10g/L)0.25mL を加え、直ちに密栓して静かに振り混ぜ、約 5 分間放置する。

⑤　ピリジン－ピラゾロン溶液 15mL を加え、さらに水を標線まで加え、密栓して静かに振り混ぜる。
⑥　25±2℃の水浴中に約 30 分間(11)浸し、溶液の色が薄い紅から紫を経て安定な青になるまで発色(12)させる。
⑦　溶液の一部を吸収セルに移し、波長 620nm 付近の吸光度を測定する。
⑧　操作ブランク試験として水 10mL を全量フラスコ 50mL に取り、③～⑦の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

注(10)　前処理して得られたシアン化物イオン溶液の pH は約 13 になっており、この溶液 10mL を中和するのに必要な酢酸(1+8)は約 0.5mL で、これにりん酸塩緩衝液（pH6.8）10mL を加えると pH6.8 になる。発色時の pH は 5～8 の範囲に入らなければならない。
注(11)　20℃以下では十分に発色せず、また 30℃以上では発色も早いが退色も早くなる。
注(12)　この条件で発色した場合は、発色後約 1 時間は安定である。

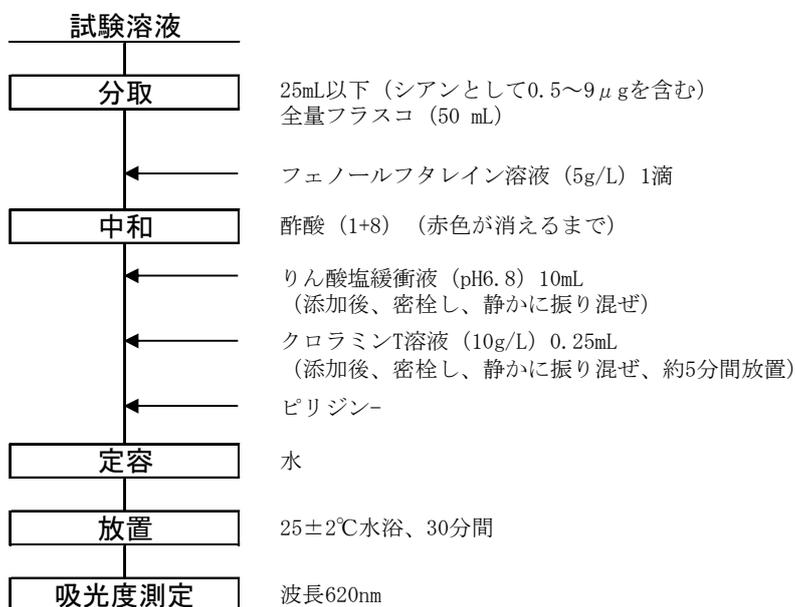
d)　定量及び計算

検量線からシアン化物イオンの量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1kg 当たりのシアン化合物の濃度(mgCN⁻/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

試験溶液の調製は 4.11.1(6)a)及び b)による。

b)　測定

4.12　ふっ素
4.12.1　ふっ素化合物
4.12.1.1　ランタンーアリザリンコンプレキソン吸光光度法
(1)　測定方法の概要
試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素化合物をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、試験溶液とし、これをランタンーアリザリンコンプレキソン吸光光度法で測定する。

(2)　試薬
a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**過塩素酸**[(1)]：JIS K 8223 に規定する過塩素酸をビーカーに入れ、加熱して白煙を発生させた後、放冷したもの

c)　**水酸化ナトリウム溶液（40g/L）**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 4g を水に溶かして 100mL とする。

d)　**硫酸(1+35)**：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する

e)　**フェノールフタレイン（5g/L）**：JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 0.5g を JIS K 8102 に規定するエタノール（95）50mL に溶かし、水を加えて 100mL としたもの。

f)　**りん酸**：JIS K 9005 に規定するもの

g)　**二酸化けい素**：JIS K 8885 に規定する二酸化けい素で粒径 100～150μm のもの[(2)]

h)　**ランタンーアリザリンコンプレキソン溶液**：アリザリンコンプレキソン（1,2-ジヒドロキシアントラキノン-3-イルメチルアミン-N,N-二酢酸二水和物）0.192g を、アンモニア水(1+10)4mL と酢酸アンモニウム溶液(200g/L)4mL に溶かし、これを酢酸ナトリウム溶液［JIS K 8371 に規定する酢酸ナトリウム三水和物 41g を水 400mL に溶かし、JIS K 8355 に規定する酢酸 24mL を加えたもの］中にかき混ぜながら加える。この溶液をかき混ぜながら JIS K 8034 に規定するアセトン 400mL を徐々に加え、さらにランタン溶液［酸化ランタン（Ⅲ）0.163g を塩酸(1+5)10mL に加熱溶解したもの］を加えてかき混ぜる。放冷後、酢酸または JIS K 8085 に規定するアンモニア水で pH を約 4.7 に調節し、水を加えて 1L とする。この溶液は保存できないため、使用時に上記を参考に必要量を調製する。
なお、市販のアルフッソン（商品名）を用いてもよい。その場合は、2.5g を水に溶かし 50mL とする。使用時に調製する。

i)　**ふっ化物イオン標準液（100μgF⁻/mL）**：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のふっ化ナトリウムを白金皿または白金るつぼに取り、500℃で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。ふっ化ナトリウム 100%純度に対し、その 0.221g をはかり取り、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1L に入れ、水を標線まで加える。ポリエチレンびんに入れて保存する。または JIS K 0030 に規定するふっ化物イオン標準液の F-100 を用いる。

j)　**ふっ化物イオン標準液（2μgF⁻/mL）**：ふっ化物イオン標準液(100μmgF-/mL)10mL を全量フラスコ 500mL に取り、水を標線まで加える。

k)　**アセトン**：特級試薬

注(1)　過塩素酸の代わりに硫酸を用いてもよい。その場合、JIS K 8951 に規定する硫酸をビーカーに入れ、加熱して盛んに白煙を発生させた後、放冷したものを使用する。

注(2)　結晶質のものを用いる。品質がわからない場合には、白金るつぼ中で 1,1501150℃以上で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷したものを用いる。この場合ふっ化物イオン標準液(2μｇF⁻/mL)10mL を取り蒸留操作を行って回収率を確認する。

(3)　器具及び装置

a)　水蒸気蒸留装置：JIS K 0102 34.1 の図 34.1 参照

b)　分光光度計

(4)　前処理操作

a)　水蒸気蒸留（試験溶液の調製）

① Ⅱ3.1 で調製した湿試料 2～5g を 0.01g の桁まで蒸留フラスコ 500mL にはかり取り、水 40mL、りん酸 1mL、二酸化けい素 1g 及び過塩素酸(3)40mL を加える。

② 受器には全量フラスコ 250mL を用い、これに水 20mL を入れ、水酸化ナトリウム溶液(40g/L)4～5 滴とフェノールフタレイン溶液(5g/L)2～3 滴とを加えておく。冷却管の先端を受液中に浸す。これを蒸留フラスコと接続し、蒸留フラスコを直接加熱する。

③ 蒸留フラスコの液温が約 140℃になってから水蒸気を通じ始め、蒸留温度 145±5℃を保つように炎を調節する(4)。

④ 留出速度を 3～5mL/min に調整し、受器の液量が約 220mL となったところで蒸留を止める。受器中の溶液は蒸留が終わるまで微紅色を保つように、必要に応じて水酸化ナトリウム溶液(40g/L)を滴下する。

⑤ 蒸留後の留出液に硫酸(1+35)を微紅色が消えるまで滴下する。

⑥ 水を加え 250mL とし、よく混ぜ、これを試験溶液とする。

注(3)　水蒸気蒸留において使用する酸としては、硫酸あるいは過塩素酸が用いられているがカルシウムの多い試料のときは過塩素酸のほうが回収率が良いとされている。

注(4)　アルミニウム塩類が多い場合は、ふっ素の留出が困難になるためりん酸を加えておく。底質中にはアルミニウムが多量に含まれており、また、アルミニウムはふっ素の測定において影響の大きい妨害イオンであるので、りん酸添加水蒸気蒸留により分離する必要がある。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：620nm 付近

b)　検量線

ふっ化物イオン標準液(2µgF^-/mL)を 2～25mL の範囲で段階的に（F^-として 4～50µg）取り、(5)c)②～④の操作を行って吸光度を測定し、ふっ化物イオンの量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

① 試験溶液 30mL 以下の適量（F^-として 4～50µg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。

② ランタン－アリザリンコンプレキソン溶液 20mL を加え、さらに水を標線まで加えて振り混ぜ、1 時間放置する。または、アルフッソン溶液 5mL とアセトン 10mL を加え、さらに水を標線まで加えて振り混ぜ、1 時間放置する。

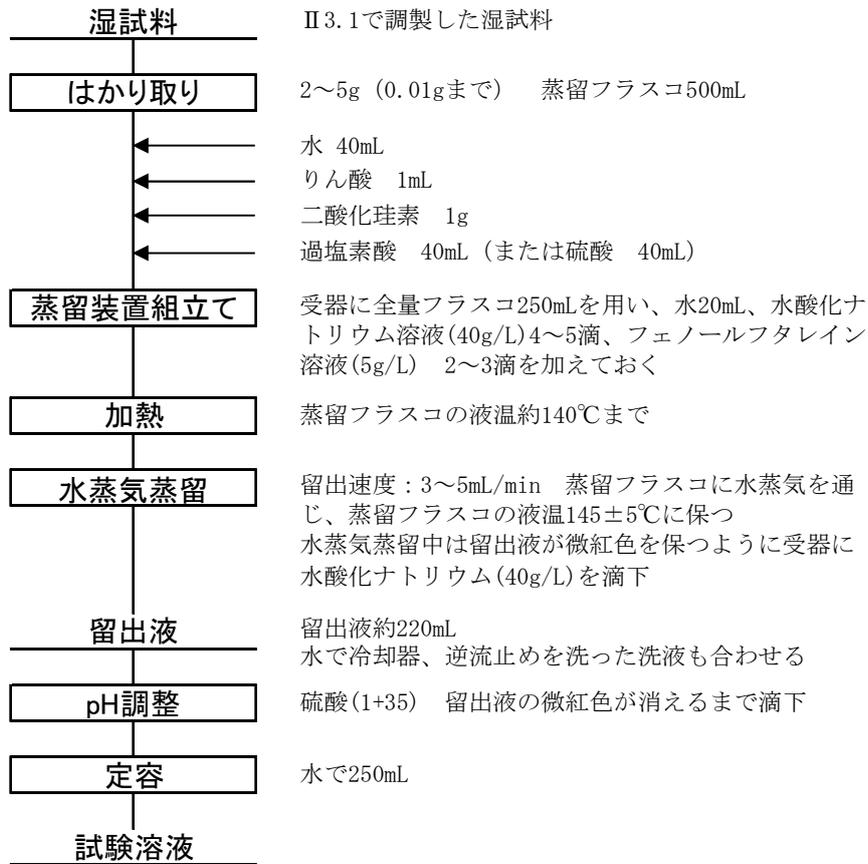
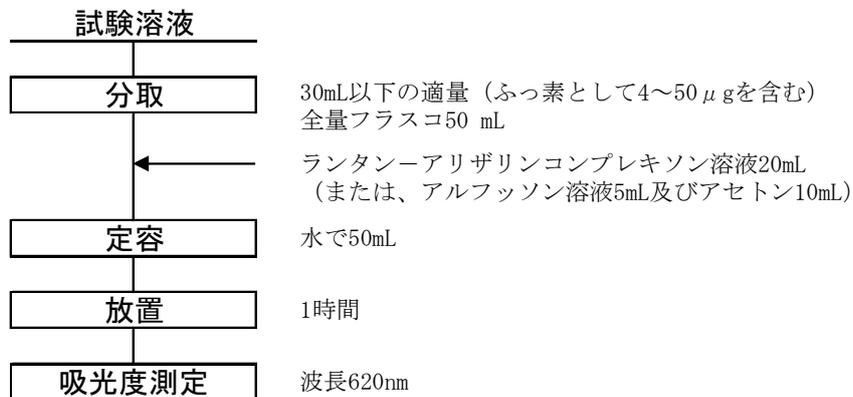
③ 別に、水 30mL を全量フラスコに取り、②の操作を行う。

④ 試料について②で得た溶液の一部を吸収セルに移し、③の溶液を対照液として波長 620nm 付近の吸光度を測定する。

d)　定量及び計算

検量線から試料中のふっ化物イオンの量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

b)　測定

4.12.1.2　イオン電極法

(1)　測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、留出液のふっ化物イオンをイオン電極法で測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**過塩素酸**：4.12.1.1(2)b)による。

c)　**りん酸**：4.12.1.1(2)c)による。

d)　**二酸化けい素**：4.12.1.1(2)d)による。

e)　**水酸化ナトリウム溶液(200g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。

f)　**緩衝液（pH5.2）**(5)：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g と JIS K 8284 に規定するくえん酸水素二アンモニウム 1g とを水 500mL に加えて溶かし、JIS K 8355 に規定する酢酸 50mL を加え、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を滴加して、pH 計で pH5.2 に調節した後、水を加えて 1L とする。

g)　**ふっ化物イオン標準液(100μgF^-/mL)**：4.12.1.1(2)f)による。

h)　**ふっ化物イオン標準液(10μgF^-/mL)**：ふっ化物イオン標準液(100μgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

i)　**ふっ化物イオン標準液(1μgF^-/mL)**：ふっ化物イオン標準液(10μgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

j)　**ふっ化物イオン標準液(0.1μgF^-/mL)**：ふっ化物イオン標準液(1μgF^-/mL)20mL を全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(5)　緩衝液として、次の組成のものを使用してもよい。

・水 500mL に JIS K 8355 に規定する酢酸 57mL、JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸一水和物 4g を加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を滴加し、pH 計を用いて pH を 5.0～5.5 に調節した後、水を加えて 1L とする。

・水 500mL に JIS K 8355 に規定する酢酸 57mL、JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g、JIS K 8288 に規定するくえん酸三ナトリウム二水和物 0.3g を加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を加え、pH 計を用いて pH を 5.0～5.5 に調節した後、水を加えて 1L とする。

(3)　器具及び装置

a)　**水蒸気蒸留装置**：4.12.1.1(3)a)による。

b)　**イオン濃度計または電位差計**：目盛り 0.1mV の高入力抵抗電位差計あるいは電位差の読み取れる pH 計も使用可能。

c)　**ふっ化物イオン電極（固体膜電極）**

d)　**参照電極**：二重液絡形（または塩橋）参照電極（ダブルジャンクションのスリーブ形参照電極またはセラミックス形参照電極で抵抗の小さいもの。）内筒液には塩化カリウム溶液（3mol/L～飽和）を入れる。外筒液には塩化カリウム溶液（3mol/L～飽和）または硝酸カリウム溶液（100g/L）を入れる。

e)　**測定容器**：試料 100mL で扱えるもの。

f)　**恒温槽**：試験溶液を 25±0.5℃に保てるもの。

g)　**マグネチックスターラー**：回転による発熱で液温に変化を与えないもの。温度変化を避けるため、外套部に例えば、25℃の恒温水を流せる二重ビーカーを使用すると便利である。

(4)　前処理操作

4.12.1(4)a)及び b)の操作を行い、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　検量線

① ふっ化物イオン標準液(0.1μgF$^-$/mL)100mL をビーカー200mL に取り、緩衝液（pH5.2）10mL を加え(6)、溶液を 25±0.5℃に保つ。

② これに、ふっ化物イオン電極(7)(8)と参照電極(9)(10)とを浸し、マグネチックスターラー(11)を用いて、泡が電極に触れない程度に強くかき混ぜる(12)。

③ 液温をはかり、電位差計で電位を測定する(13)。

④ ふっ化物イオン標準液(1μgF$^-$/mL)100mL、ふっ化物イオン標準液(10μgF$^-$/mL)100mL、ふっ化物イオン標準液(100μgF$^-$/mL)100mL をそれぞれビーカー200mL に取り、緩衝液(pH5.2)10mL を加える。それぞれのふっ化物イオン標準液(1～100μgF$^-$/mL)の液温を③での液温の±1℃に調節し(13)、②及び③の操作を行って電位を測定する(14)。

⑤ 片対数方眼紙の対数軸にふっ化物イオン濃度を、均等軸に電位を取り、ふっ化物イオン濃度と電位の関係線を作成する(14)。

注(6)　酢酸緩衝液(pH5.2)は、測定時において pH5.2±0.2 に調節し、イオン強度を一定にするためのものである。

注(7)　ふっ化物イオン電極は、使用時にふっ化物イオン標準液(0.1μgF$^-$/mL)に浸し、指示値が安定してから電位を測定する。

注(8)　ふっ化物イオン電極の感応膜に傷がつくと、検量線のこう配（電位こう配）が小さくなり、応答速度も遅くなるので注意する。また、ふっ化物イオン電極の感応膜が汚れると、応答速度が遅くなるので、エタノール(95)を含ませた脱脂綿または柔らかい紙で汚れをふき取り、水で洗浄する。

注(9)　参照電極は抵抗の小さいものを選ぶ。一般にスリーブ形、セラミックス形を用いる。スリーブ形は、抵抗も小さく最適であるが、スリーブを締め過ぎると抵抗が大きくなり、緩すぎると外筒液の流出が多くなるので、適度の締付けが必要である。セラミックス形は抵抗の大きい製品もあるので、イオン電極用を用いる。セラミックス形は乾燥したり、汚れると抵抗が大きくなるので注意する。参照電極は、いずれの場合も外筒液と同じ溶液中に浸しておく。スリーブ形は使用時にスリーブの締付けを調節する。

注(10)　内筒液及び外筒液に塩化カリウム飽和溶液を使用する場合には、液温が低下すると塩化カリウムの結晶が析出し、固着して抵抗が大きくなることがあるので注意する。

注(11)　マグネチックスターラーを長時間使用すると、発熱して液温に変化を与えることがあるので、液温の変化に注意する。

注(12)　かき混ぜ速度で電位差計の指示が不安定になる場合には、参照電極の抵抗が大きくなっていることが多い。かき混ぜ速度は約 180～200 回／分程度に調節するとよい。

注(13)　ふっ化物イオン電極の応答時間は、液温 10～30℃の場合には、ふっ化物イオンの濃度が 0.1μgF$^-$/mL で約 1 分間、1μgF$^-$/mL 以上では約 30 秒間である。

注(14)　ふっ化物イオン標準液(1μgF$^-$/mL)とふっ化物イオン標準液(100μgF$^-$/mL)との電位の差は、110～120mV(25℃)の範囲に入り、ふっ化物イオンの濃度 0.2～100μgF$^-$/mL の間の検量線は直線になる。

b)　試料の測定

試験溶液 100mL をビーカー200mL に取り、緩衝液（pH5.2）10mL を加え、液温を検量線作成時の液温の±1℃に調節し、b)②～③の操作を行う。

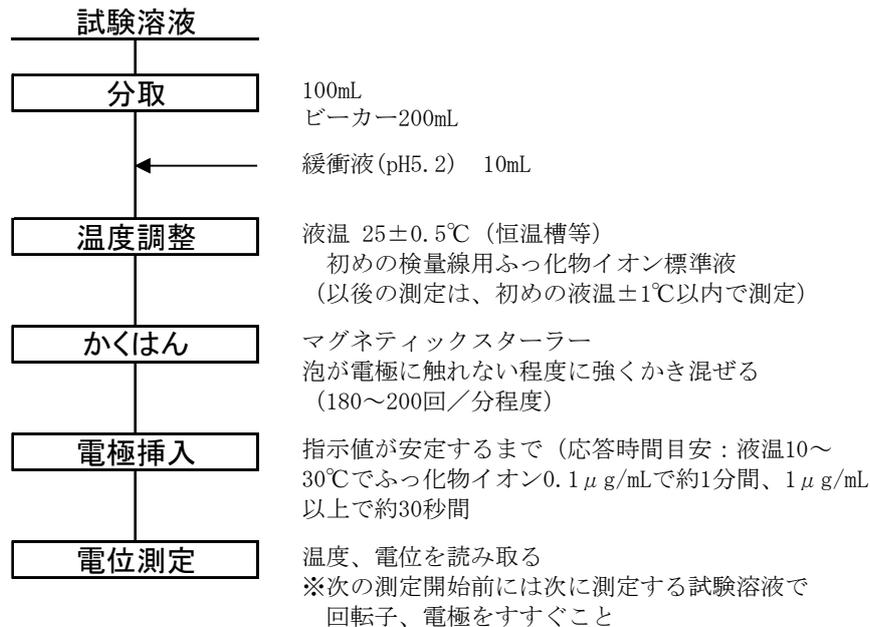
c)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

試験溶液の調製は 4.12.1(6)a)による。

b)　測定

4.12.1.3　イオンクロマトグラフ法

(1)　測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、試験溶液とし、試験用液中のふっ化物イオンをイオンクロマトグラフで測定する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　過塩素酸：4.12.1.1(2)b)による。

c)　りん酸：4.12.1.1(2)c)による。

d)　二酸化けい素：4.12.1.1(2)d)による。

e)　水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：4.12.1.2(2)e)による。

f)　溶離液：溶離液は装置の種類、分離カラムに充てんした陰イオン交換体の種類によって異なるので、あらかじめ陰イオン混合標準液を用いて操作を行い、分離状況を確認する。分離の状況が良い溶離液を選択する。

標準的な溶離液の調製方法の一例を次に示す。

①　サプレッサを用いる場合の例

[炭酸水素ナトリウム溶液(1.7mmol/L)－炭酸ナトリウム溶液(1.8mmol/L)]：JIS K 8622 に

規定する炭酸水素ナトリウム 0.143g と JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.191g を水に溶かして 1L とする。

[炭酸水素ナトリウム溶液(0.3mmol/L)－炭酸ナトリウム溶液(2.7mmol/L)]：JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.025g と JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.286g を水に溶かして 1L とする。

② **サプレッサを用いない場合の例**

[グルコン酸カリウム溶液(1.3mmol/L)－四ほう酸ナトリウム溶液(1.3mmol/L)－ほう酸溶液(30mmol)－アセトニトリル溶液(100g/L)－グリセリン溶液(5g/L)]：グルコン酸カリウム 0.31g、JIS K 8866 に規定する四ほう酸ナトリウム十水和物 0.50g、JIS K 8863 に規定するほう酸 1.86g、JIS K 8032 に規定するアセトニトリル 100g(128mL)、JIS K 8295 に規定するグリセリン 5g(4mL)を水に溶かして 1L とする。

[フタル酸溶液(2.5mmol/L)-2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール溶液(2.4mmol/L)]：フタル酸 0.415g、JIS K 9704 に規定する 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール[トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン] 0.291g を水に溶かして 1L とする。

g) **再生液**：再生液はサプレッサを用いる場合に使用するが、あらかじめ分離カラムと組み合わせて溶離液同様、事前に操作を行い、適切な再生液を選択する。標準的な再生液の調製方法を示す。

① **[硫酸(15mmol/L)]**：硫酸(0.5mol/L)(15)30mL を水で 1L とする。

② **[硫酸(25mmol/L)]**：硫酸(0.5mol/L) 50mL を 1L とする。

h) **ふっ化物イオン標準液(0.1mgF⁻/mL)**：4.12.1.1(2)f)による。

i) **ふっ化物イオン標準液(25μgF⁻/mL)**：ふっ化物イオン標準液(0.1mgF⁻/mL)25mL をメスフラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。

注(15) 硫酸 30mL を少量ずつ水 500mL 中に加え、冷却後水で 1L とする。

(3) 器具及び装置

a) **蒸留装置**

b) **ろ過装置**

c) **シリンジ**：容量 1～2mL

d) **イオンクロマトグラフ**：イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサ(16)を組み合わせた方式のものと、分離カラム単独の方式のものがある。以下の条件をみたすもので、ふっ化物イオンが分離定量できるもの。

① **分離カラム**：ステンレス鋼製または合成樹脂製(17)のものに強塩基性陰イオン交換体（表層被覆形または全多孔性シリカ形）を充てんしたもの。

② **検出器**：電気伝導度検出器

注(16) 溶離液中の陽イオンを水素イオンに交換するためのもので、溶離液中の陽イオンの濃度に対して十分なイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜（膜形、電気透析形がある）または同様な性能をもった陽イオン交換体を充てんしたもの。再生液と組み合わせて用いる。ただし、電気透析形の場合は、再生液として検出器からの流出液（検出器から排出される溶液）を用いる。

注(17) 例えば、四ふっ化エチレン樹脂製、ポリエーテルエーテルケトン製などがある。

(4)　前処理操作

4.12.1(4)a)～f)の操作を行い、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　検量線

① ふっ化物イオン標準液(25µgF⁻/mL)0、0.2～60mL を段階的に全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。この溶液について c)①～③の操作を行ってそれぞれのふっ化物イオンに相当するピークについて、指示値（ピーク高さまたはピーク面積）を読み取る。

② 別に、操作ブランク試験として水について c)①～③の操作を行ってそれぞれのふっ化物イオンに相当する指示値を補正した後、ふっ化物イオン(F⁻)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

b)　試料の測定

① イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1～2mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。

② 前処理を行った試料の一定量（例えば、50～200µL の一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。

③ クロマトグラム上のふっ化物イオンに相当するピークについて指示値を読み取る。

④ 試料を薄めた場合には、操作ブランク試験として試料と同量の水について、①～③の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

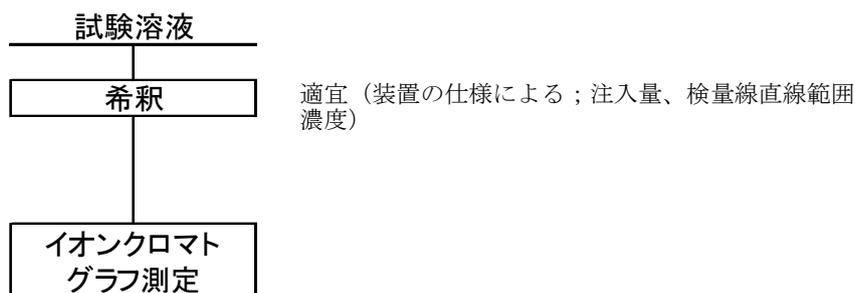
c)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF⁻/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

試験溶液の調製は 4.12.1(6)a)による。

b)　測定

4.12.2　ふっ素（全分解）（炭酸ナトリウム融解法）

(1)　測定方法の概要

Ⅱ3.3 の乾燥試料を白金るつぼに入れ、炭酸ナトリウムを加え加熱、融解を行う。放冷後、温水を加えて溶解し、pH を調製した後、硫酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素(H_2SiF_6)として留出させて、留出液のふっ化物イオンを測定する。本分析方法の炭酸ナトリウムによる融解で底質中の鉱物中に含まれるふっ素も測定される。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水

b)　炭酸ナトリウム：JIS K 8625 に規定するもの

(3)　器具及び装置

a)　めのう乳鉢

b)　磁製るつぼ

c)　電気炉

d)　白金るつぼ

(4)　前処理操作

a)　アルカリ融解

①　Ⅱ3.3 の乾燥試料をめのう乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1.0g を 0.001g の桁まで磁製るつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ、550℃で 2 時間灰化する(18)。

②　るつぼの内容物を白金るつぼ（内容量 20～30mL）に移し入れる。

③　白金るつぼに炭酸ナトリウム 5g を加えよく混合する。ふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約 900℃で時々るつぼをゆり動かして内容物をよく混ぜ合わせ、約 20 分間加熱融解する。

④　放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物(19)をビーカー200mL に移し入れる。

⑤　ビーカーを水浴上で加温して融解物中のふっ素を浸出する。これをろ紙 5 種 B を用いてろ過し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する(20)。

⑥　ろ液と洗液を合わせ、約 50mL になるまで加熱(21)し、硝酸(1+1)15mL を加えて、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加えたものを前処理溶液(22)とする。

⑦　別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて c)～f)の操作(23)を行い、操作ブランク試験用前処理溶液とする。

注(18)　分析試料の灰化操作は、試料中の有機物の灰化を目的としたもので、本操作により、アルカリ融解に際し、有機物分解による激しい反応によって生ずる融解物の損失を防ぐとともに白金るつぼの損傷を避けることができる。

注(19)　アルカリ融解物を温水を用いて白金るつぼから取り出すのが困難な場合は、白金るつぼとふたを温水約 50mL を加えたビーカー200mL に入れ、⑤の操作を行う。ろ過に先立ちるつぼとふたは水洗して取り出しておく。洗液はビーカーに加える。

注(20)　不溶解物中にふっ素分が残存する恐れのあるときには、不溶解物をろ紙ごと乾燥した後再灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

注(21)　液量が 100mL を越える場合には濃縮操作が必要であるが、ろ液と洗液を合わせても 80mL 以下であれば、この操作を行う必要はない。

注(22)　試験溶液が中性でない場合、硝酸(1+1)または水酸化ナトリウム溶液（40g/L）で中

和する。

注(23)　このとき③の加熱融解は、るつぼの内容物が融解状態となったところまででよい。

b)　試験溶液の調製

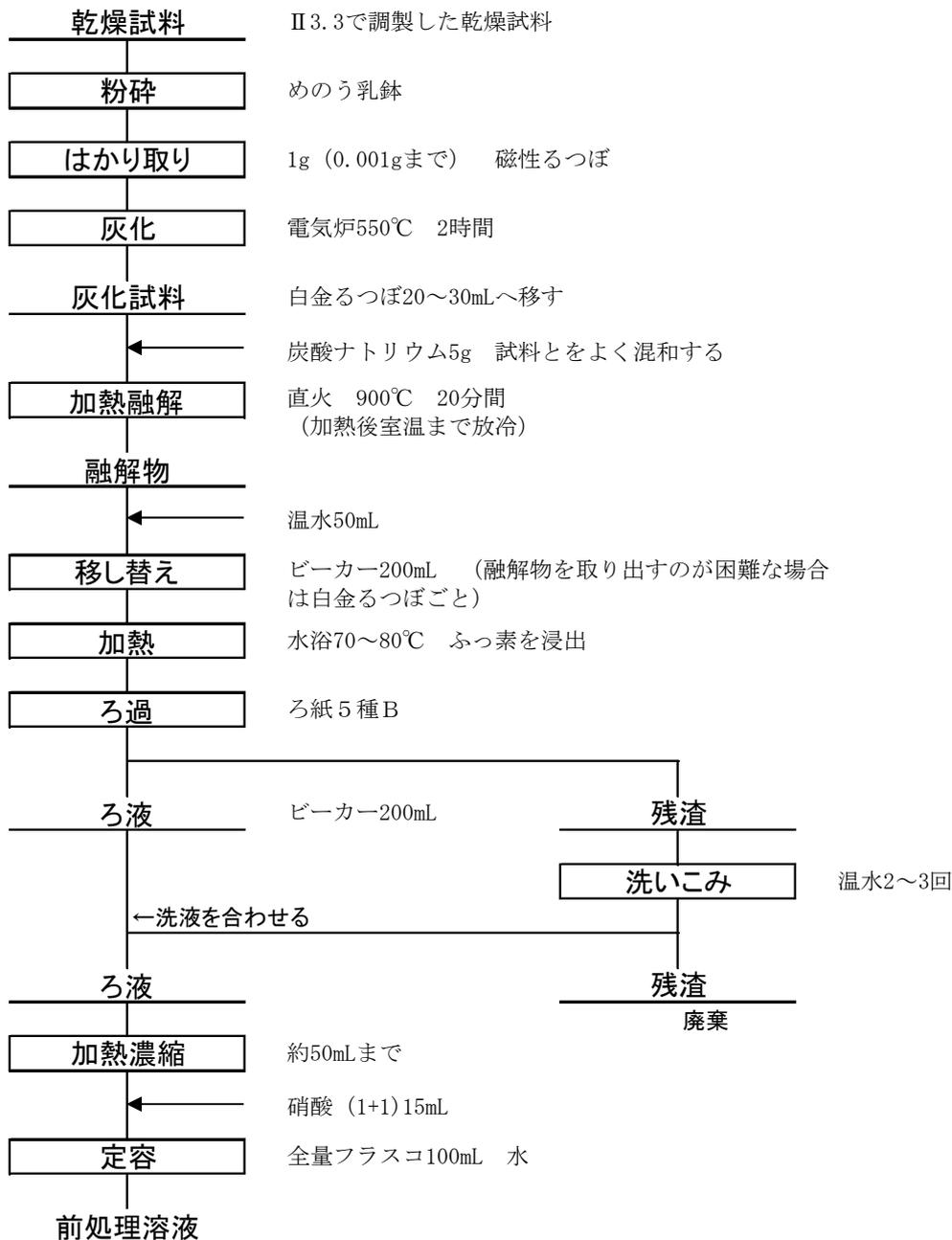
①　前処理溶液の全量または適当量をはかり取って蒸留フラスコ 500mL に移し、りん酸 1mL、二酸化けい素 1g 及び過塩素酸 40mL を加える。

②　4.12.1.1(4)a)②～⑥の操作を行い、試験溶液を調製する。

(5)　測定

(4)b)で調製した試験溶液について 4.12.1.1(5)、4.12.1.2(5)、4.12.1.3(5)のいずれかの方法で測定する。

(6)　分析フロー

a)　アルカリ融解

b)　試験溶液の調製及び測定

試験溶液の調製は 4.12.1.1(6)a)による。測定は 4.12.1 を参照。

4.13　ヘキサン抽出物質
4.13.1　ヘキサン抽出物質（重量法）
(1)　測定方法の概要
風乾試料をヘキサンでソックスレー抽出を行い、80℃でヘキサンを揮散させて残留する物質の質量をはかり、ヘキサン抽出物質を定量する。

(2)　試薬
a)　**ヘキサン**：JIS K 8848 に規定するもの

b)　**硫酸ナトリウム**：JIS K 8987 に規定するもの

(3)　器具及び装置
a)　**ソックスレー抽出器**

b)　**連結管及びリービッヒ冷却管**

c)　**マントルヒーター**：80±5℃に温度調節できるもの

d)　**加熱板**：80±5℃に温度調節できるもの

e)　**蒸発容器**：アルミニウムはく皿、白金皿またはビーカー（できるだけ質量の小さいもの)。いずれも使用前にヘキサンでよく洗い、80℃±5℃で約 30 分間加熱し、デシケーター中で放冷した後、質量を 0.0001g の桁まで測定しておく。

f)　**乾燥器**：80±5℃に温度調節できるもの。

g)　**精密天秤**：0.0001g の桁まで秤量できるもの。

(4)　測定
a)　**試験操作**

①　Ⅱ3.2 の風乾試料 20～30g を円筒ろ紙に 0.01g の桁まではかり取り、ソックスレー抽出器にセットする。

②　ヘキサンで 5～6 時間ソックスレー抽出を行い、1 夜放置する。

③　抽出液を 500mL の三角フラスコに入れ硫酸ナトリウムを加え脱水する。

④　脱水した抽出液を蒸留フラスコに移し入れ、連結管及びリービッヒ冷却管を接続して、マントルヒーターの温度を 80℃に調節し、毎秒 1 滴の留出速度で蒸留する。

⑤　蒸留フラスコ内の液量が約 2mL になるまで蒸留を続け濃縮する。

⑥　濃縮液を、質量既知の蒸発容器に移し、さらに蒸留フラスコを少量のヘキサンで洗浄し、蒸発容器に合わせる。

⑦　蒸発容器のヘキサンを約 80℃に保った加熱板の上で揮発させる。

⑧　蒸発容器を乾燥機にいれ 80℃±5℃で 30 分加熱する。

⑨　デシケーター中で約 30 分間放冷後、その重量を 0.0001g の桁まで測定する。

⑩　操作ブランク試験として、空の円筒ろ紙を用い、この試験に使用したと同量のヘキサンを加え、①～⑨までの操作を行い、残留物の重量を求める。

b)　**計算**

別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのヘキサン抽出物質の濃度(mg/g)を算出する。

$$\text{ヘキサン抽出物質(mg/g)} = (a-b) \times \frac{1000}{W}$$

ここで、a：試験操作におけるヘキサン抽出物質の重量(g)

b：操作ブランク試験におけるヘキサン抽出物質の重量(g)

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(5)　分析フローシート

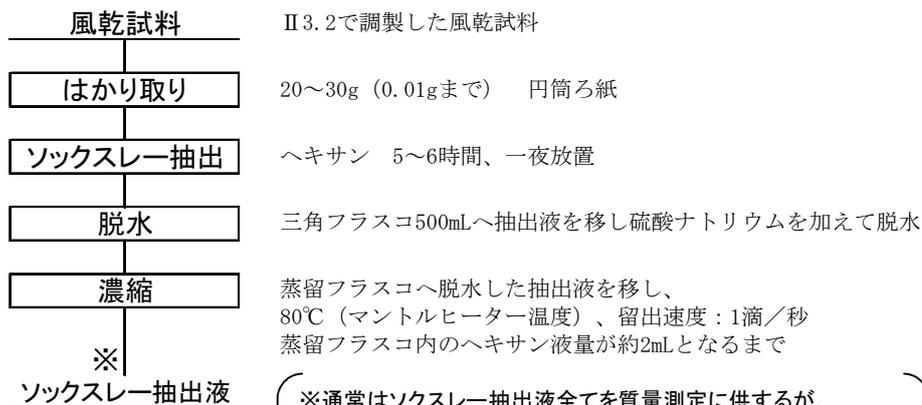
a)　ソックスレー抽出

Ⅱ3.2で調製した風乾試料

20～30g（0.01gまで）　円筒ろ紙

ヘキサン　5～6時間、一夜放置

三角フラスコ500mLへ抽出液を移し硫酸ナトリウムを加えて脱水

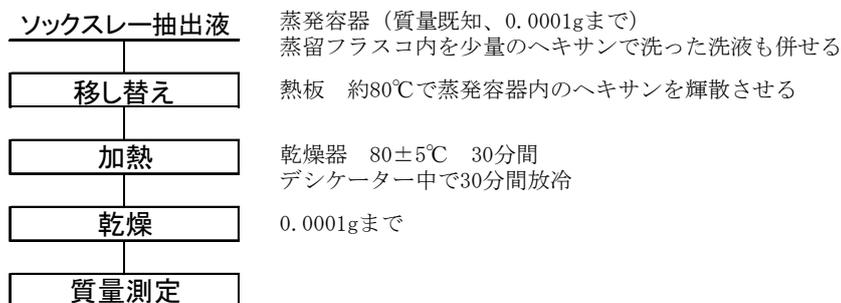
蒸留フラスコへ脱水した抽出液を移し、
80℃（マントルヒーター温度）、留出速度：1滴／秒
蒸留フラスコ内のヘキサン液量が約2mLとなるまで

※通常はソクスレー抽出液全てを質量測定に供するが、4.13.2（参考法）ヘキサン抽出物質中の鉱油等の定性分析方法を実施するために一定量分取してもよい。その際は一旦10mLに定容した後、正確に分取する。

b)　重量測定

蒸発容器（質量既知、0.0001gまで）
蒸留フラスコ内を少量のヘキサンで洗った洗液も併せる

熱板　約80℃で蒸発容器内のヘキサンを輝散させる

乾燥器　80±5℃　30分間
デシケーター中で30分間放冷

0.0001gまで

4.13.2　（参考法）ヘキサン抽出物質中の鉱油等の定性分析方法

(1)　測定方法の概要

ヘキサン抽出物質中の鉱油等の成分について、ヘキサン抽出物質の操作で得られたヘキサン溶液をガスクロマトグラフ－水素炎イオン検出器（GC-FID）またはガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS；スキャンモード）に注入し、その出現パターンより油種の定性分析を行う(1)(2)。

注(1)　本参考法は油種の定性分析を目的としたものだが、未知試料と標準試料の出現ピーク面積（高さ）の合計値の比較により、含有量の概算値も算出もできる(2)。

注(2)　油種中の直鎖飽和炭化水素の炭素数が大きい（概ね C_{40} 程度以上）のものについては、ヘキサンへの溶解度がより低くなると考えられる。そのため、概算値についてもより不確かさが大きくなるものと考えられる。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(2)　試薬

a)　**ヘキサン**：JIS K 8848 に規定するもの

b)　**硫酸ナトリウム**：JIS K 8987 に規定するもの

c)　**銅（粒状）**：表面を希硝酸等で洗浄したもの

d)　**標準試料(3)**：ASTM 標準軽油（1000μg/mL）；市販の ASTM 標準軽油（D2887）100mg をヘキサンで 100mL としたもの

e)　**ドデカン（C_{12}）標準溶液(1000μg/mL)**：市販のドデカン標準液 100mg をヘキサンで 100mL としたもの

f)　**オクタコサン（C_{28}）標準溶液（1000μg/mL）**：市販のオクタコサン標準品 100mg をヘキサンで 100mL としたもの

g)　**シリカゲルカートリッジまたはフロリジルカートリッジ**：市販のシリカゲルカートリッジカラムまたはフロリジルカートリッジカラム(4)

注(3)　本参考法においては ASTM 標準軽油を用いることとしているが、油流出事故等の汚染状況の確認において、当該油種が入手可能な場合はそれを用いる(2)。

注(4)　例えば、ウォーターズ社製の Sep-pak silica(690mg)や Sep-pak Vac Florisil 6cc(500mg)等がある。使用に当たっては、使用前にヘキサンで十分洗浄し、空試験でピークが出ないことを確認すること。

(3)　器具及び装置

a)　**連結管及びリービッヒ冷却管**

b)　**マントルヒーター**：80±5℃に温度調節できるもの

c)　**濃縮器**：窒素吹き付け装置等

d)　**ガスクロマトグラフ－水素炎イオン検出器（GC-FID）**

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1～1.5μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

e)　ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）

①　ガスクロマトグラフ

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの。

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1～1.5μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの。

②　質量分析計

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）が行えるもの。

イオン検出方式：全イオン検出法（SCAN 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

(4)　前処理操作

a)　試料の抽出

①　4.13(4)a)①～⑤の操作によりソックスレー抽出液を調製する。ただし、⑤の蒸留操作による濃縮は 10mL 以下程度とする。

②　①で得たソックスレー抽出液を 10mL に定容する。

b)　試験溶液の調製（クリーンアップ）

①　a)の抽出液の全量または一部を分取し(5)、銅（粒状）を加え室温で 1 昼夜放置する(6)。

②　試料の一部を正確に分取(7)し、あらかじめヘキサンで洗浄したシリカゲルカートリッジカラムまたはフロリジルカートリッジカラムへ負荷する。シリカゲルカートリッジカラムまたはフロリジルカートリッジカラムをヘキサンで洗浄し、流下液と洗液を合わせる。

③　窒素吹き付け等で乾固しないように濃縮し、定容(7)したものを試験溶液とする。

注(5)　一部を少量分取した場合の残りの抽出液についてⅡ4.13(4)a)⑤以降の操作を行い、ヘキサン抽出物質の測定に供してもよい。その場合は、Ⅱ4.13(4)b)の計算式において W：試料採取量に抽出液の残量率を乗じて計算すること。

注(6)　ヘキサン抽出物質では底質中の原子状等の硫黄分が多量に含まれるため、それらを除去するために銅（粒状）を加える。銅（粒状）が完全に黒色に変色する場合は銅（粒状）を追加する。銅と硫黄分の反応は、液温が低いと一昼夜でも不十分と思われる。

注(7)　分取量、定容量は適宜。

(5)　測定

a)　GC-FIDの分析条件の例

GC-FID の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

使用カラム：メチルシリコン。内径 0.32mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm

カラム温度：50℃(8min)→(10℃/min)→320℃(30min)(8)
キャリヤーガス：ヘリウム、流量 8mL/分（定流量モード）
試料導入法：スプレットレス方式
注入口温度：320℃
水素炎イオン検出器温度：300℃

b)　GC/MSの分析条件の例

GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン。内径 0.53mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm
カラム温度：50℃(5min)→(10℃/min)→320℃(10min)(8)
キャリヤーガス：ヘリウム、流量 1～2mL/分（定流量モード）
試料導入法：スプレットレス方式
注入口温度：320℃

②　質量分析計(MS)

インターフェース温度：280℃
イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）
電子加速電圧：70V
イオン源温度：230℃
検出法：全イオン検出法（SCAN 法）
質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

注(8)　底質中の鉱油等は高沸点の化合物を含んでおり、320℃の設定では溶離できない場合も考えられる。機器やカラムの耐熱温度が許す範囲でより高温の設定としてもよい。

c)　検量線

概算値を定量する場合、標準試料(3)を段階的に希釈した試料 1μL を測定機器に導入し、出現する全てのピーク面積（高さ）の和と濃度の関係を求める。

d)　試料の測定

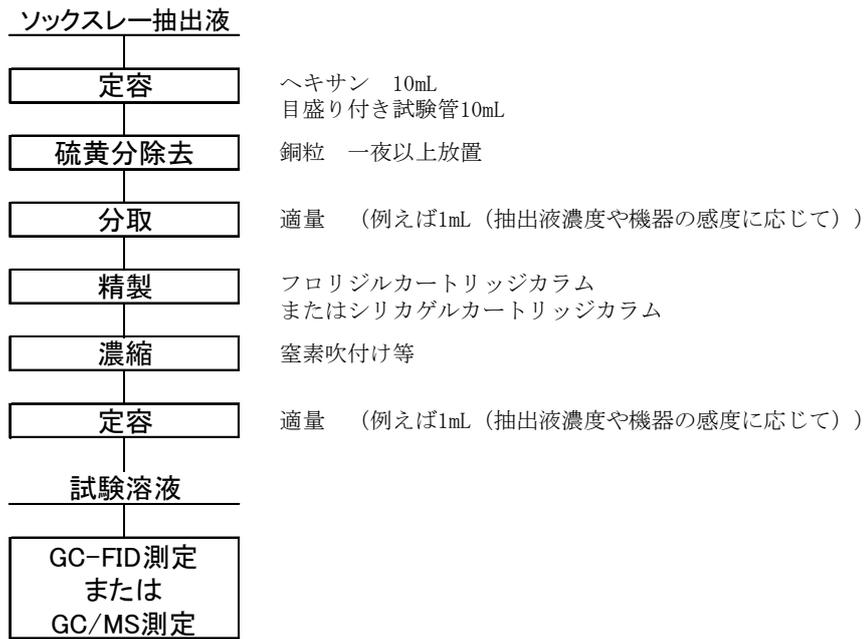
検量線と同様に試験溶液（1μL）をガスクロマトグラフ－水素炎イオン検出器またはガスクロマトグラフ／質量分析計に注入し、出現するピークパターンを標準試料(3)のピークパターンと比較し、定性分析を行う。別途 C_{12} 標準溶液、C_{28} 標準溶液を注入して、それらとの比較により、標準試料(3)中の n-パラフィンの出現パターンを把握しておく。参考として(7)a)に ASTM 標準軽油の GC-FID、GC/MS クロマトグラム例を、(7)b)に n-パラフィン（C6～C44）、ガソリン、軽油及びモーターオイルの GC-FID クロマトグラム例をそれぞれ示した。

概算の含有量が必要な場合はピーク面積（または高さ）の和と検量線の関係から濃度を求める

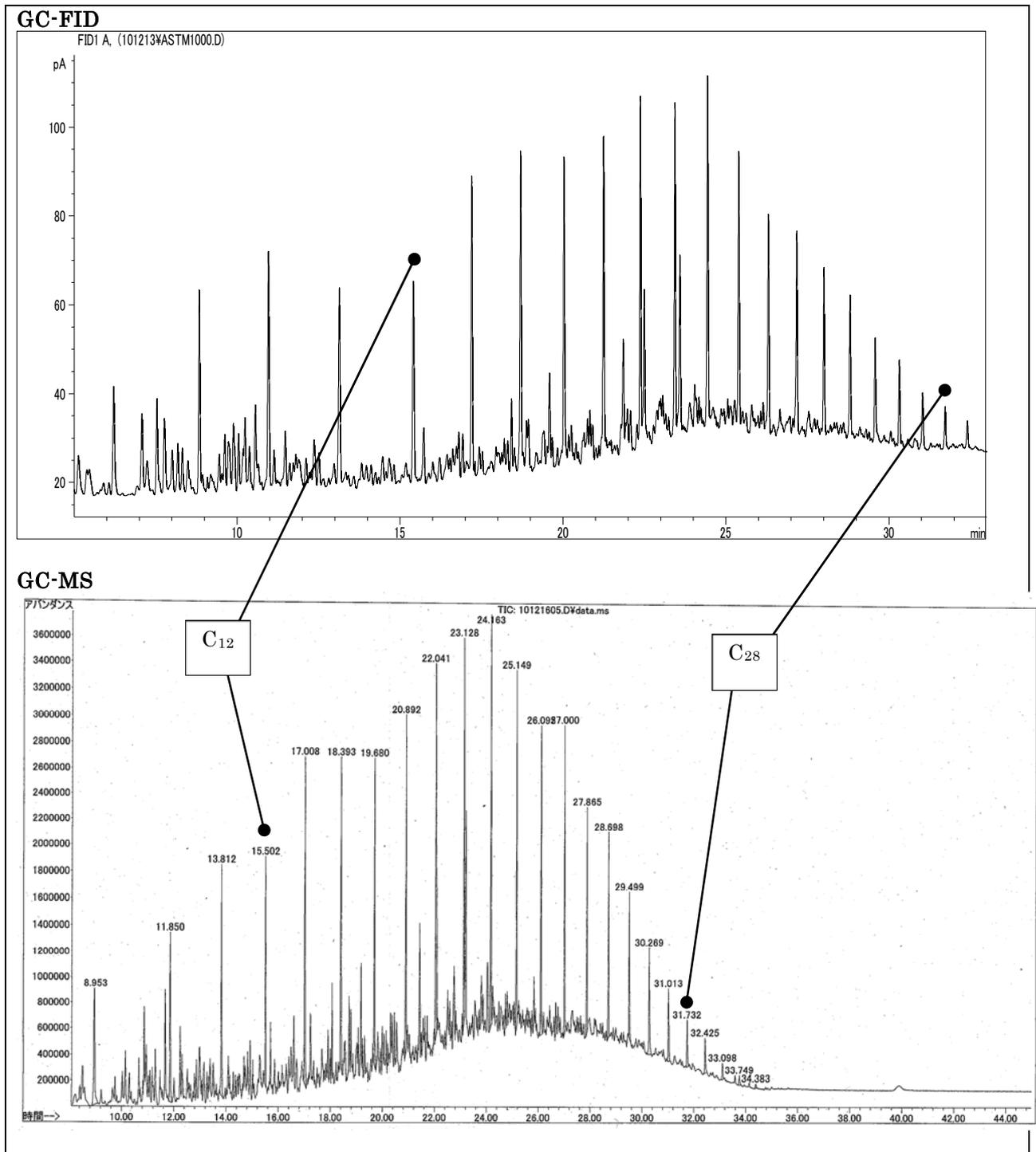
(6)分析フロー

a)　試料の抽出

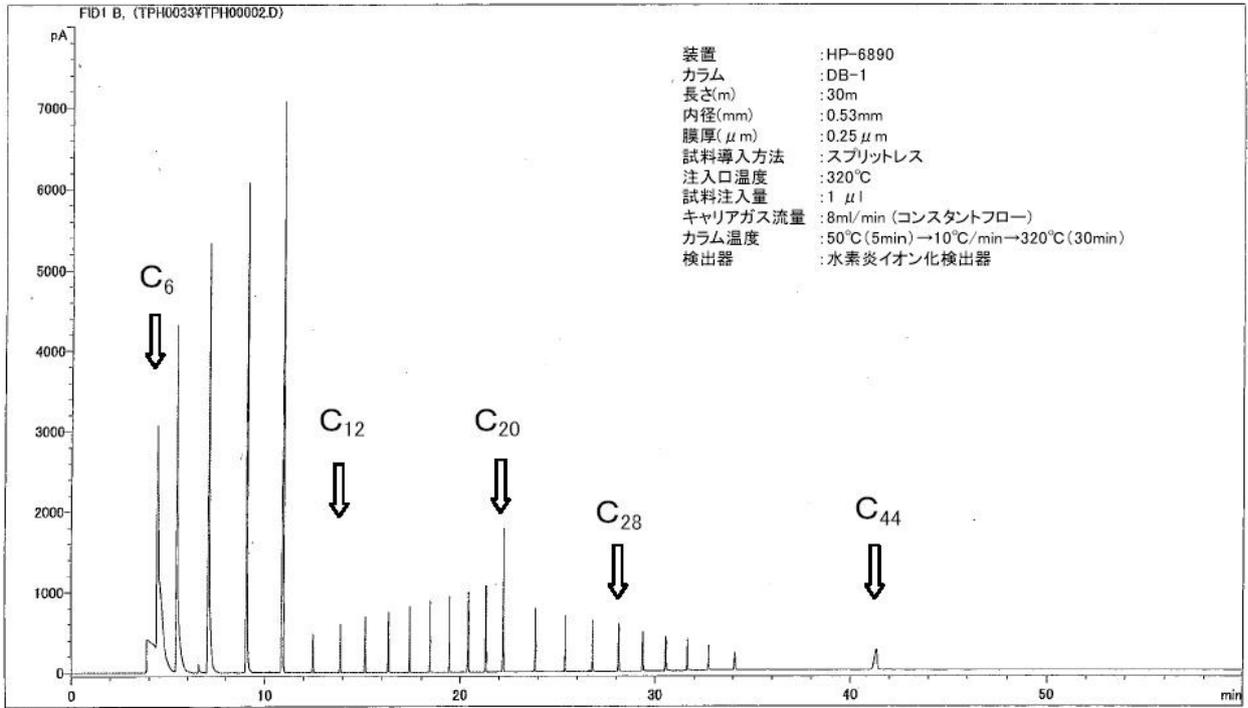
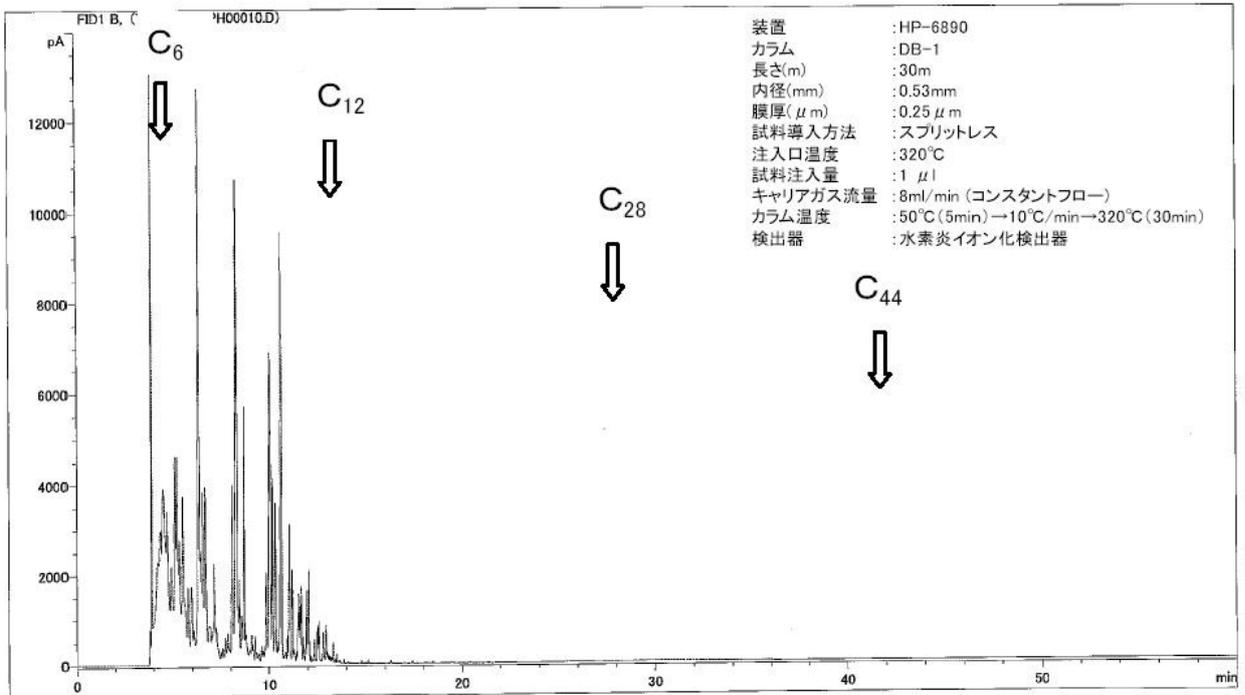
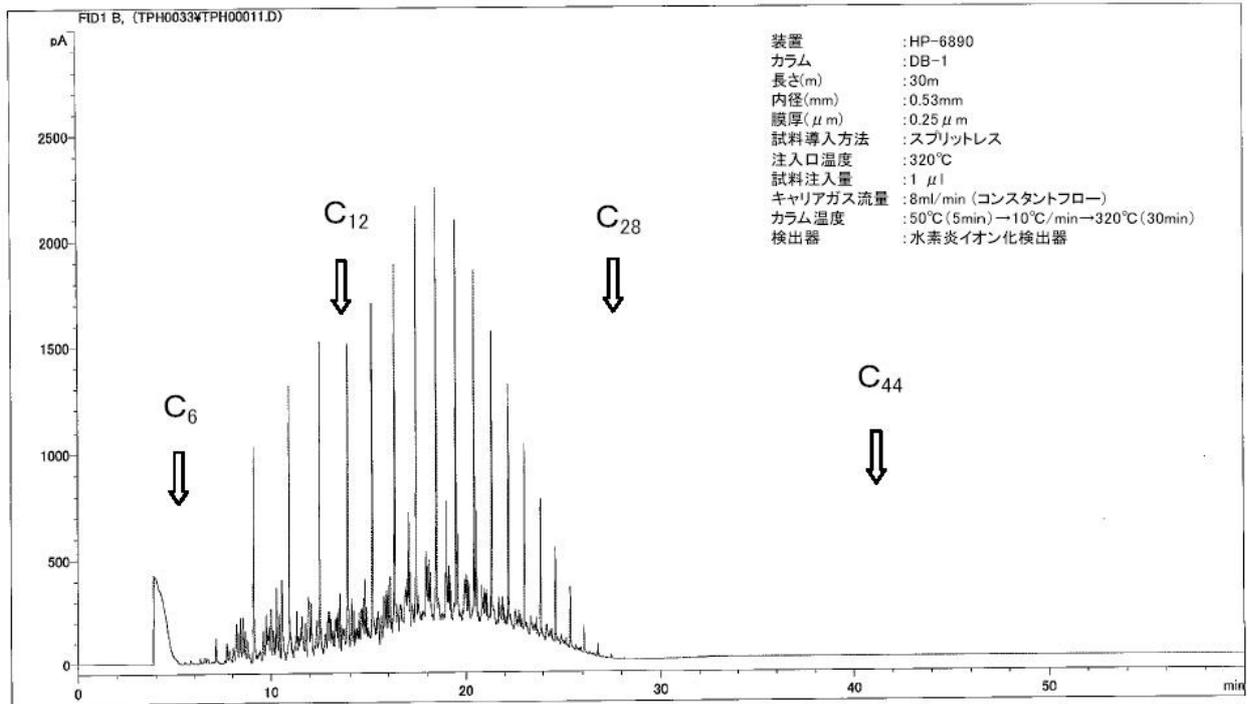
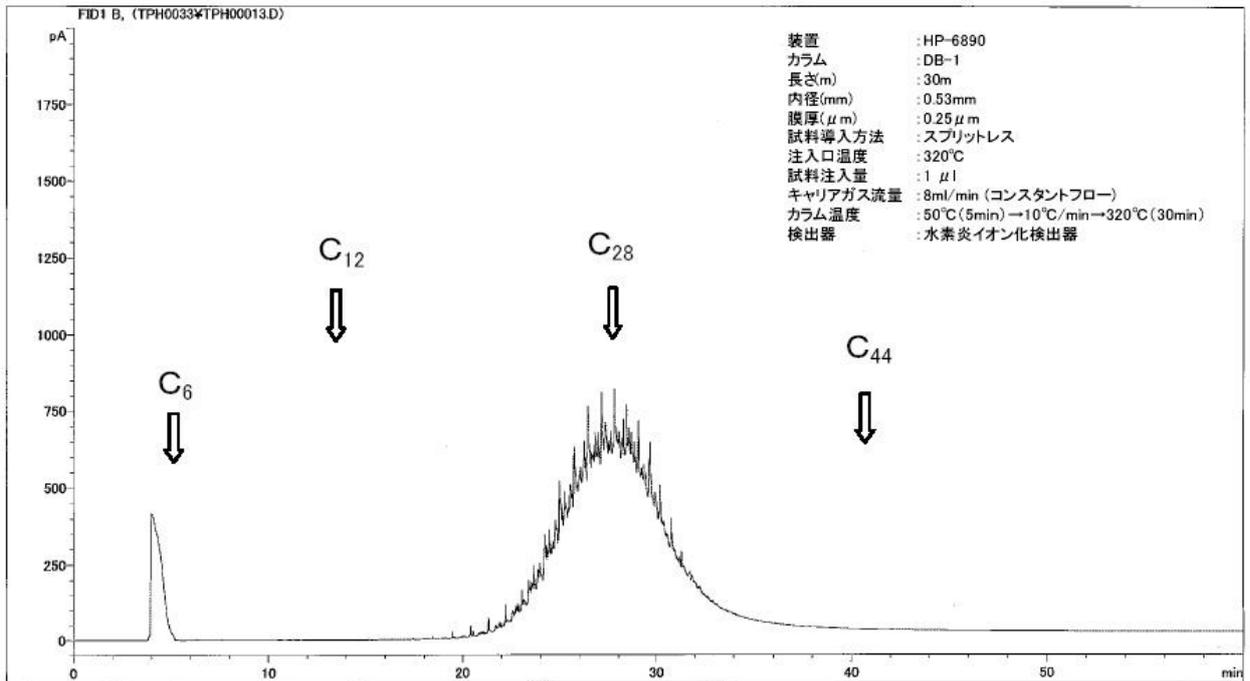
4.13.1(5)a)による

b)　試験溶液の調製及び測定

(7)　クロマトグラム例

a)　標準試料の測定例

ASTM 標準軽油（D2887）をヘキサン希釈により GC-FID、GC/MS で測定したクロマトグラムを下図に示した。GC-FID、GC/MS とも n-パラフィン（C_9～C_{32}）が規則的に出現すること、C_{12}～C_{28}付近でベースラインの盛り上がりパターンがみられる。

図Ⅱ4.13-1　ASTM 標準軽油（1000μg/mL）の GC-FID、GC/MS クロマトグラム例

b)　n-パラフィン（C_6～C_{44}）、ガソリン、軽油、モーターオイルのクロマトグラム例

図Ⅱ4.13-2～5 に油汚染対策ガイドラインに掲載された n-パラフィン（C_6～C_{44}）、ガソリン、軽油、モーターオイルの FID クロマトグラム例を参考として示した。なお、これらのクロマトグラムは本分析方法と抽出条件や測定条件が異なることに留意。（本分析方法では風乾泥を用いるため、ガソリンなど低炭素数の揮発しやすい成分はほとんど測れない。）

図Ⅱ4.13-2　n-パラフィン（C_6～C_{44}）のクロマトグラム例（油汚染対策ガイドライン）

図Ⅱ4.13-3　ガソリンのクロマトグラム例（油汚染対策ガイドライン）

図Ⅱ4.13-4　軽油のクロマトグラム例（油汚染対策ガイドライン）

図Ⅱ4.13-5　モーターオイルのクロマトグラム例（油汚染対策ガイドライン）

油汚染対策ガイドライン－鉱油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方－（平成 18 年 3 月　中央環境審議会土壌農薬部会土壌汚染技術基準等専門委員会）　資料 3　2.溶媒抽出 GC-FID による土壌中の TPH の定量法

4.14　全有機塩素化合物

(1)　測定方法の概要

底質よりヘキサンで全有機塩素化合物を抽出し、ソジウムビフェニルを用いて分解し生成する塩化物イオンをイオンクロマトグラフ法で測定する。

備考 1　本分析方法は昭和 48 年環境庁告示第 14 号（海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律施行令第 5 条第 1 項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法）別表第 1 に掲げられた有機塩素化合物の検定方法で塩化物イオンの定量に用いられるチオシアン酸第二水銀吸光光度法に代えてイオンクロマトグラフ法で測定することとした。底質調査方法においては、有害な物質（ここでは水銀）を含む試薬をなるべく使用しない方法を推奨している。

備考 2　有機塩素化合物はⅡ6 に示す各種の有機塩素化合物との混同を避けるためここでは全有機塩素化合物という。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水

b)　**ヘキサン**：残留農薬試験用

c)　**硫酸ナトリウム(無水)**：残留農薬試験用

d)　**ソジウムビフェニル有機溶媒溶液**：ガラス製又はポリエチレン製の容器に封入されたものであって、有効期間を過ぎていないもの（冷暗所で保存する)。

e)　硝酸(5+8)：JIS K 8541 に規定する硝酸を用いて調製する。

f)　**塩化物イオン標準液(1mgCl⁻/mL)**：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムをあらかじめ 600℃で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。NaCl100%に対してその 1.648g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。または、市販標準品（イオンクロマトグラフ測定用標準液）を使用しても良い。

g)　**塩化物イオン標準液(20μgCl⁻/mL)**：塩化物イオン標準液(1mgCl⁻/mL)20mL を全量フラスコ 1000mL にとり、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　**分液ロート**

容量 100mL、200mL 及び 500mL 以上 1000mL 以下のもの

b)　**遠心分離機**

c)　**シリンジ**：容量 1～2mL

d)　**イオンクロマトグラフ**：イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサ(1)を組み合わせた方式のものと、分離カラム単独の方式のもののいずれでもよいが、以下の条件をみたすもので、塩化物イオンが分離定量できるもの。

分離カラム：ステンレス鋼製または合成樹脂製(2)のものに強塩基性陰イオン交換体（表層被覆形または全多孔性シリカ形）を充てんしたもの。

検出器：電気伝導度検出器

注(1)　溶離液中の陽イオンを水素イオンに交換するためのもので、溶離液中の陽イオンの濃度に対して十分なイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜（膜形、電気透析形がある）または同様な性能をもった陽イオン交換体を充てんしたもの。再生液と組み合わせて用いる。ただし、電気透析形の場合は、再生液として検出器からの流出液（検出器から排出される溶液）を用いる。

注(2)　例えば、四ふっ化エチレン樹脂製、ポリエーテルエーテルケトン製などがある。

(4)　前処理操作

a)　ヘキサン抽出

①　有姿のまま採取した試料から小石等の異物を除去し、均質な状態としたもの 25g を共栓付三角フラスコ 200mL に正確に計り取り、これにヘキサン 50mL を加えて 5 分間振り混ぜた後、3000rpm で 10 分間遠心分離を行い、ヘキサン層を分液ロート 200mL に移し、残留物を元の共栓付三角フラスコに戻し、ヘキサン 50mL を加え、同様の抽出操作を繰り返し、分離したヘキサン層を先の分液ロートに合わせる。

②　ヘキサン層を水 10mL で水洗いし(3)、十分に水を分離した後、共栓付三角フラスコ 100mL に移し、少量の硫酸ナトリウムを加えて脱水する。

③　脱水したヘキサン溶液を全量フラスコ 100mL に移し、残留物を少量のヘキサンで洗い、洗液を全量フラスコに合わせ(4)、ヘキサン溶液をヘキサンで標線まで薄める。

注(3),(4)　底質に硫化物が含まれている場合、注(3)で過酸化水素を含む溶液を用いて洗浄を行い硫化物を酸化するか、注(4)において金属銅粒を加え半日程度放置し、硫化物を除去することが望ましい。

b)　有機塩素化合物の分解及び水層への逆抽出

①　全量フラスコからヘキサン抽出液 10mL 以上 50mL 以下を分液ロート 100mL［A］に正確に計り取る。

②　ソジウムビフェニル有機溶媒溶液 10mL を加え、ヘキサン溶液に青緑色が残ることを確認する。青緑色が消える場合は、さらにソジウムビフェニル有機溶媒溶液 10mL を加える。室温で 5 分間放置する。

③　このヘキサン溶液に水 20mL を加えて振り混ぜる。次いで、硝酸(5+8)10mL を加えて振り混ぜ、静置する。水層を分液ロート 100mL［B］に移し、これにヘキサン 20mL を加えて振り混ぜ、静置した後、水層を全量フラスコ 50mL に移す。

④　分液ロート 100mL［A］のヘキサン層に水 10mL を加えて振り混ぜ、静置した後、分離した水層を分液ロート［B］に合わせて振り混ぜ、静置した後、水層を先の全量フラスコ 50mL に合わせ、水を標線まで加えて定容する。（濁りがある場合は、ろ紙 5 種 B を用いてろ過してから定容する）。

⑤　別に操作ブランク試験としてヘキサンを①のヘキサン抽出液と同量はかり取り、①～④の操作を行う。

c)　溶媒の除去(5)

定容した試料溶液及び操作ブランク溶液 10mL を 50mL ビーカーに採り、ホットプレート上で加熱し溶存する溶媒を揮散させ、放冷後 10mL に定容し試験溶液とする(6)。

注(5)　イオンクロマトグラフの測定用カラムの種類によっては、有機溶媒により劣化を起こすことがあるため、溶媒除去の操作は必ず行なう。

注(6)　溶媒の除去については市販の溶媒除去カートリッジに試料溶液を通し、試験溶液としてもよい。その場合はあらかじめ溶媒除去カートリッジから塩化物イオンの溶出がないこと及び塩化物イオン標準液を通液しても濃度が変化しないことを確認しておくこと。

(5)　測定

a)　測定

① イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1～2mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。

② (4)c)の前処理を行った試験溶液を必要に応じ中和・希釈したものの一定量（例えば、50～200μL の一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。

③ クロマトグラム上の塩化物イオンに相当するピークについて指示値（ピーク高さまたはピーク面積）を読み取る。

④ 操作ブランク試験溶液について、①～③の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

b)　検量線

① 塩化物イオン標準液(20μgCl^-/mL)0.2～60mL を段階的に全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。この溶液について a)②と同量をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。それぞれの塩化物イオンに相当するピークについて、指示値（ピーク高さまたはピーク面積）を読み取る。

② 別に、操作ブランク試験として水について①の操作を行ってそれぞれの塩化物イオンに相当する指示値を補正した後、塩化物イオンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

c)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、Ⅱ4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF^-/kg)を算出する。

（6）分析方法フローシート

a）　ヘキサン抽出

b)　有機塩素化合物の分解及び水層への抽出

ヘキサン抽出液　10～50mL　分液ロート［A］100mL

← ソジウムビフェニル有機溶媒溶液　10mL
（ヘキサン溶液の青緑色が消える場合さらに10mL追加）

放置　室温　5分間

← 水　20mL

振り混ぜ

← 硝酸(5+8) 10mL

振り混ぜ

水層　分液ロート［B］100mL

← ヘキサン　20mL

振り混ぜ

静置

水層

ヘキサン層

ヘキサン層　分液ロート［A］100mL

← 水　100mL

振り混ぜ

静置

水層

ヘキサン層
廃棄

振り混ぜ

静置

※
水層　全量フラスコ50mL

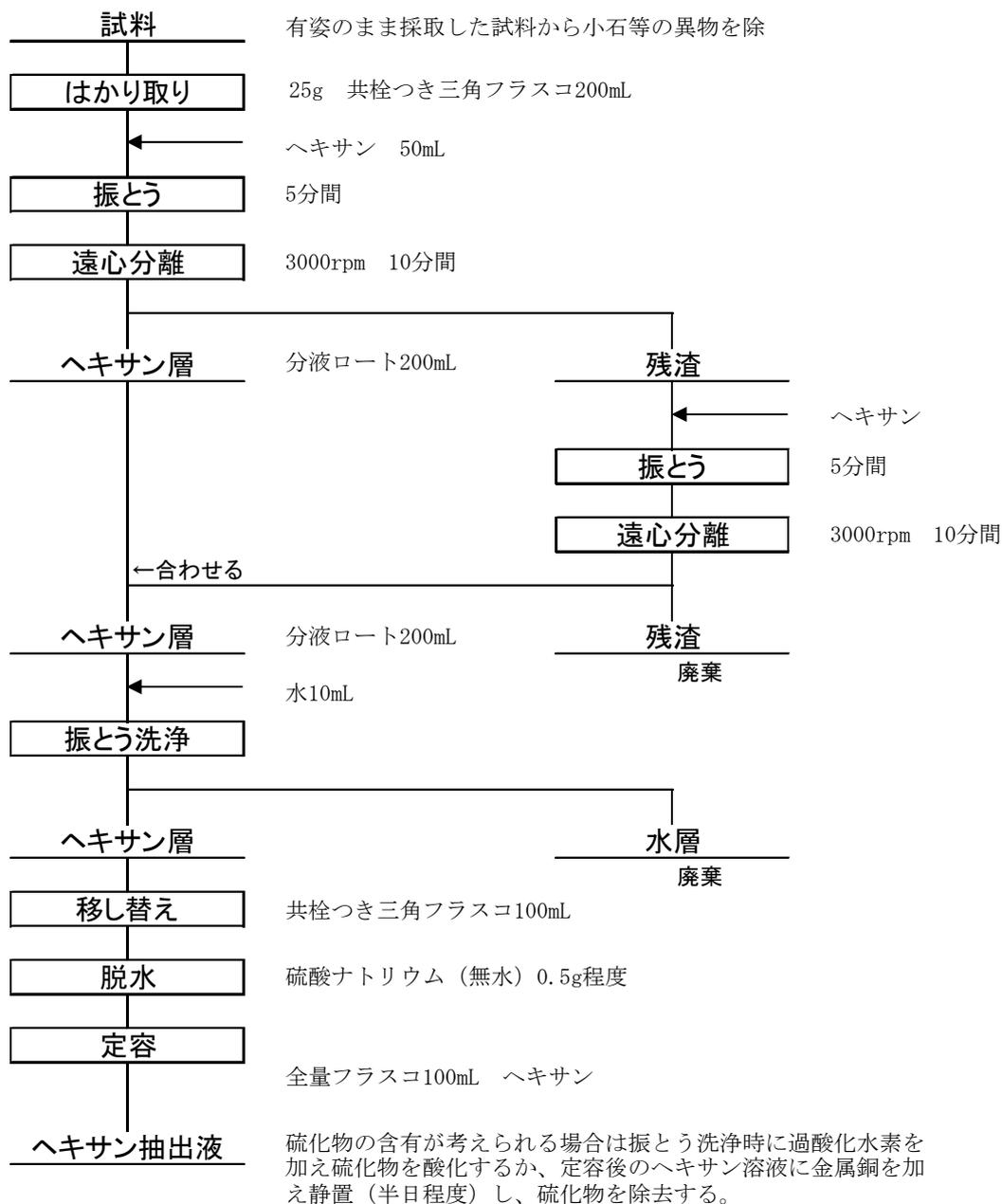
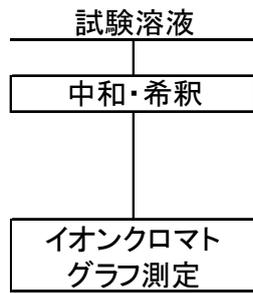
ヘキサン層
廃棄

定容　水

水抽出液

※水層に濁りがある場合はろ紙5種Bでろ過してから定容する

c)　溶媒の除去

d)　測定

5.　金属

5.1　カドミウム

5.1.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、カドミウムによる原子吸光を波長228.8nm で測定してカドミウムを定量する。通常の底質試料の場合では、存在量が極微量であり、試験溶液を直接噴霧して測定するのは困難である。そのため、溶媒抽出法を用いて分離濃縮するのが一般的である。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**硝酸(1+1)**：b)の硝酸を用いて調製する

d)　**硝酸(1+15)**：b)の硝酸を用いて調製する

e)　**塩酸**：有害金属測定用または同等品

f)　**過塩素酸(60%)**：有害金属測定用または同等品

g)　**アンモニア水(1+1)**：有害金属測定用または同等品のアンモニア水を用いて調製する。

h)　**ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液(50g/L)**：JIS K 8454 に規定する *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物 6.5g を水に溶かして 100mL とし、着色びんに保存する。調製後、2 週間以上経過したものを使用してはならない。

i)　**くえん酸水素二アンモニウム溶液(200g/L)**：JIS K 8284 に規定するくえん酸水素二アンモニウム 20g を水に溶かし 100mL とする。くえん酸水素二アンモニウム溶液は、必要に応じ次の操作によって精製する。

①　くえん酸二水素アンモニウム 20g を水 80mL に溶かし、アンモニア水(1+1)を加えて pH 約 9 とした後、水を加えて 100mL とする。

②　これを分液ロートに入れ、ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液(10g/L)2mL 及び酢酸ブチル 10mL を加え、激しく振り混ぜて静置する。

③　水層を乾いたろ紙でろ過し、酢酸ブチルの微泡を除いたろ液を用いる。

j)　**酢酸ブチル**：JIS K 8377 に規定するもの

k)　**カドミウム標準液(1mgCd/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のカドミウム(1000mgCd/L)を用いる。

l)　**カドミウム標準液(0.1mgCd/mL)**：k)のカドミウム標準液(1mgCd/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のカドミウム(100mgCd/L)を用いる。

m)　**カドミウム標準液(1μgCd/mL)**：l)のカドミウム標準液(0.1mgCd/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

n)　**カドミウム標準液(0.1μgCd/mL)**：l)のカドミウム標準液(1μgCd/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　**フレーム原子吸光分析装置**

JIS K 0121 に規定するフレーム原子吸光分析装置で、測定対象元素用の中空陰極ランプまたは無電極放電ランプを備え、かつ、バックグラウンド補正が可能なもの。

b)　ガス

①　**燃料ガス**：アセチレン

②　**助燃ガス**：空気（粉塵を十分に除去したもの）

c)　加熱装置（5.1.1（4）b）圧力容器法（参考法）による前処理用）

マイクロウェーブ分解装置：樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱でき、温度制御機能をもつもの。

(4)　前処理操作

下記に示すa)湿式分解法により、試料を酸分解して試験溶液を調製する。

カドミウムの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、c)溶媒抽出法による分離濃縮の操作を行う。この操作はカドミウムの他、鉛、銅、及びニッケルに適用できる。

また、参考法として b)圧力容器法（参考法）を示す。この方法は、使用する加熱装置・分解条件によっては、湿式分解法と異なる測定結果が得られる可能性があるので、参考法とする。圧力容器法を採用する場合は、湿式分解法で得られる測定結果と十分に比較検討する必要がある。

a)　湿式分解法

①　Ⅱ3.3 で調製した乾燥試料(1)(0.1～5g 程度)をビーカー200mL に 1g までは 0.001g の桁まで、1g 以上は 0.01g の桁まではかり取る。

②　硝酸 10mL と塩酸 20mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする(2)。

③　液量が約半分になったらいったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸 20mL、過塩素酸 5mL を加え、再び同様に加熱を続け、液量が 20mL 程度になったら放冷する。過塩素酸の白煙発生後も液が黒褐色から褐色の場合は、硝酸 10mL を加え再び加熱する。その操作を液が淡黄色から無色になるまで繰り返し、過塩素酸の白煙を十分に発生させ、次いでほぼ蒸発乾固する。

④　放冷後、ビーカーに硝酸 2mL と少量の水を加え、加熱して析出物を溶解した後、ビーカーの壁を少量の水で洗い、水 50mL を加えて穏やかに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種Ｂでろ過し、ろ液を全量フラスコ 25～100mL に受ける。

⑤　ビーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を 2～3 回繰り返す(3)。

⑥　ろ液を受けた全量フラスコ 25～100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(1)　Ⅱ3.1 の湿試料またはⅡ3.2 の風乾試料を用いてもよい。測定装置の感度を十分考慮して試料量を決定する。

注(2)　分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で時計皿を浮かしておく。

注(3)　ろ液の全量が標線を超えないように注意する。超えた場合は、ろ液をビーカーに移して加熱濃縮する。

b)　圧力容器法（参考法）

①　乾燥試料(4)(0.1～0.5g)を密閉式の四フッ化エチレン樹脂容器（50mL 容以上）に 0.001g の桁まではかり取る。

②　硝酸 5mL と塩酸 2mL を加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解(5)する。

③　放冷後、溶液が淡黄色から白色になっていることを確認した後(6)、四フッ化エチレン樹脂ビーカー100mL に移し入れ、容器及びふたを少量の水で洗い、四フッ化エチレン樹脂

ビーカーに入れ、加熱してほぼ蒸発乾固する。

④　四フッ化エチレン樹脂ビーカーに硝酸 2mL と少量の水を加え、加熱して析出物を溶解した後、四フッ化エチレン樹脂ビーカーの壁を少量の水で洗い、水 50mL を加えて穏やかに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種Bでろ過し、ろ液を全量フラスコ 25～100mL に受ける。

⑤　四フッ化エチレン樹脂ビーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を 2～3 回繰り返す。

⑥　ろ液を受けた全量フラスコ 25～100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(4)　Ⅱ3.1 湿試料またはⅡ3.2 風乾試料を用いてもよい。測定装置の感度を十分考慮して試料量を決定する。

注(5)　分解条件は「約 6 分間で約 180℃まで昇温し、分解時間は約 10 分間」を標準とする。分解条件は、あらかじめ密閉容器内の圧力が上昇し過ぎないよう検討しておく。急激な加熱を行うと、密閉容器の耐圧を超えることがある。

注(6)　液がまだ茶褐色であれば、再び分解を継続する。

c)　溶媒抽出法

①　a)または b)により調製した試験溶液の適量を分液ロート 200mL に取り、くえん酸水素二アンモニウム溶液(200g/L)10mL を加え、アンモニア水(1+1)を用いて pH9～9.5 に調節する(7)。

②　ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液(50g/L)10mL を加え、水で全容を約 150mL として混ぜた後、酢酸ブチル 10mL を加えて 2～3 分間激しく振り混ぜる。

③　静置して水層と酢酸ブチル層とを十分分離した後、水層は別の分液ロート 200mL に入れ、酢酸ブチル層はビーカー50mL に入れる(8)。

④　水層を入れた分液ロートに酢酸ブチル 10mL を加えて 2～3 分間激しく振り混ぜる。

⑤　静置後、水層は捨て、酢酸ブチル層は先のビーカー50mL に入れる。

⑥　分液ロートは少量の酢酸ブチルで洗い、これを先のビーカー50mL に入れる。

⑦　酢酸ブチル層を入れたビーカーを 100℃程度の熱板上で穏やかに加熱して、酢酸ブチルを揮散させる(9)。

⑧　放冷後、硝酸 4mL と過塩素酸 2mL を加え、100℃程度の熱板上で穏やかに加熱して有機物（ジエチルジチオカルバミド酸錯体）を酸化分解し、褐色のガスの発生がおさまったら 150～200℃に温度を上げてほぼ蒸発乾固する。

⑨　室温で放冷後、硝酸(1+15)5mL(10)を加え、100℃程度の熱板上で穏やかに加熱して析出物を溶解し、室温に放冷した後、全量フラスコ 25mL(10)に移し入れ、さらに少量の水でビーカーを洗って同様に移し入れた後、水を標線まで加え、これを測定溶液とする。

注(7)　メタクレゾールパープル指示薬（JIS K 8889 に規定するメタクレゾールパープル 0.1g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)50mL に溶かし、水で 100mL としたもの）を用いるとよい。同指示薬 2～3 滴を加えた後、アンモニア水(1+1)を液が薄い紫色になるまで加える。変色点が見にくい場合は pH 計または pH 試験紙を用いる。

注(8)　酢酸ブチル層に水分が混入しないように操作する。水分が混入すると⑦の加熱時に突沸することがある。⑤及び⑥の場合もこれと同じように操作する。

注(9)　酢酸ブチルは完全に揮散させる。酢酸ブチルが残留すると、⑧の有機物の酸化分解が不十分になる。

注(10)　硝酸(1+15)の量及び定容量は例として示したものである。この例では硝酸濃度は

0.2mol/L となるが、測定溶液の硝酸濃度は、フレーム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は 0.1～1mol/L に、ICP 質量分析法及び ICP 発光分光分析法については 0.1～0.5mol/L の範囲となるように設定する。

(5)　測定

a)　測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：228.8nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　検量線

カドミウム標準液(10μgCd/mL)0.5～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、カドミウムの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液または測定溶液(11)をフレーム中に噴霧し、波長 228.8nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。

② 空試験として、(4)a)②～⑥、(4)b)②～⑥または(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

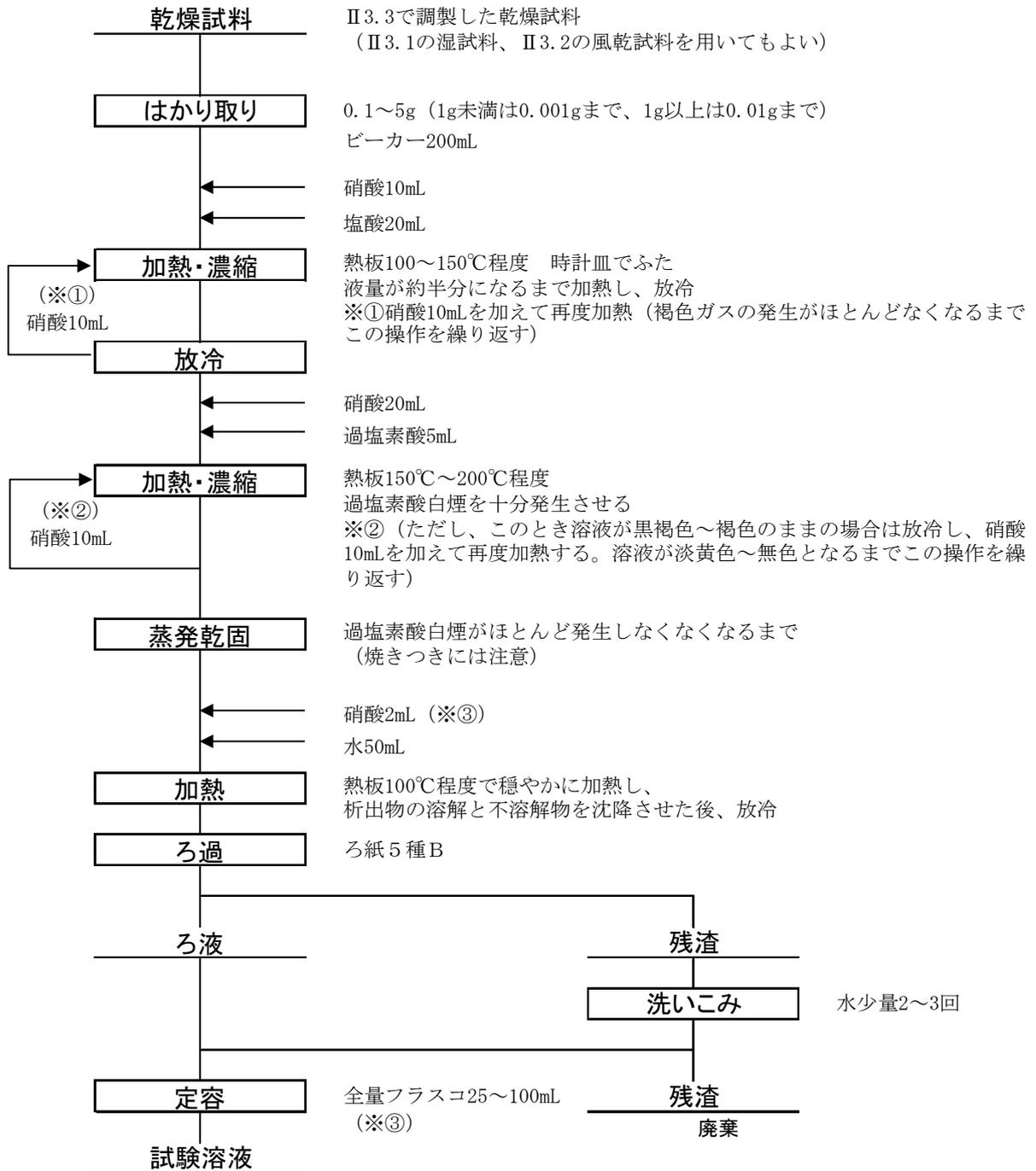
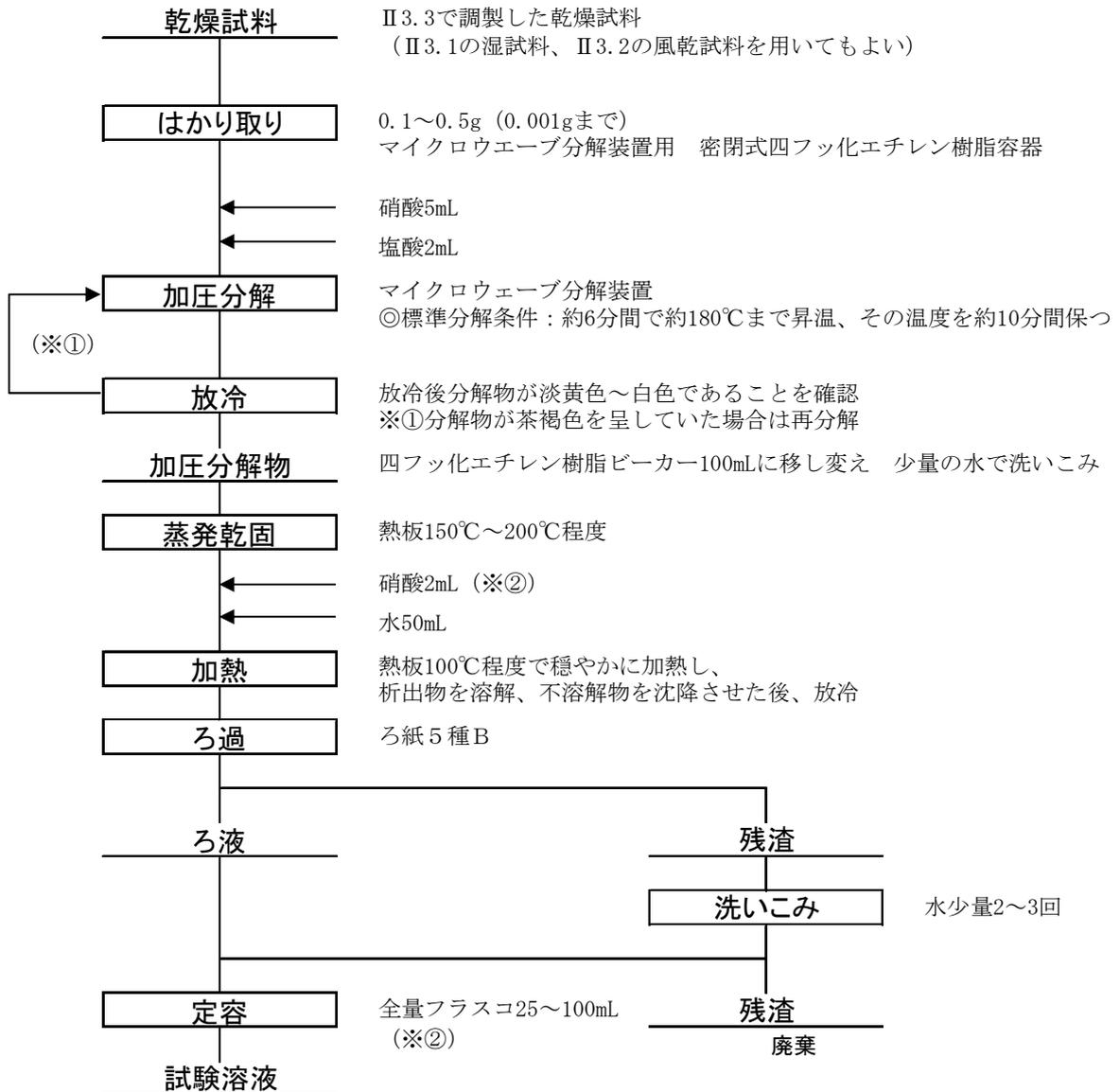
注(11)　試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

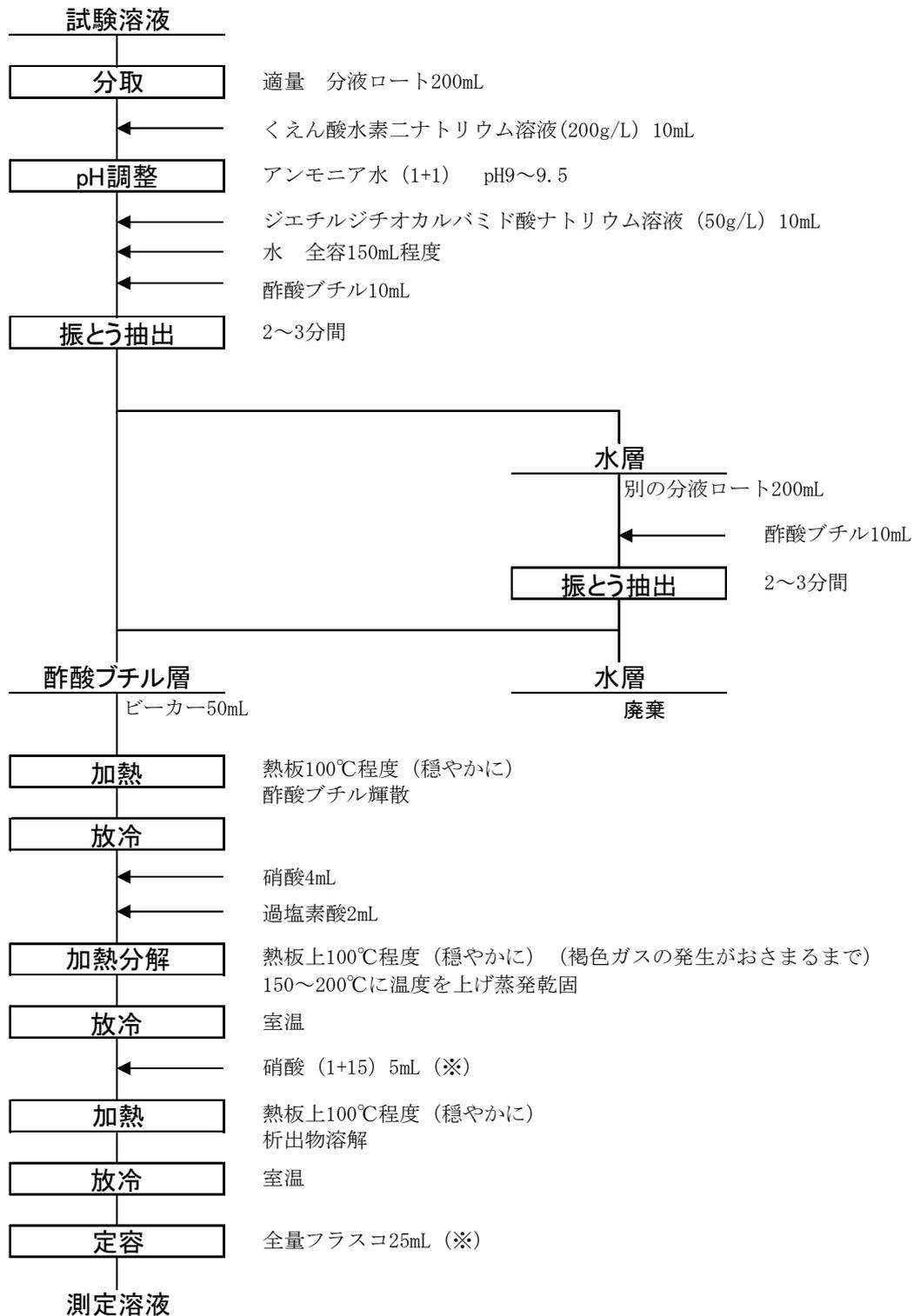
d)　定量及び計算

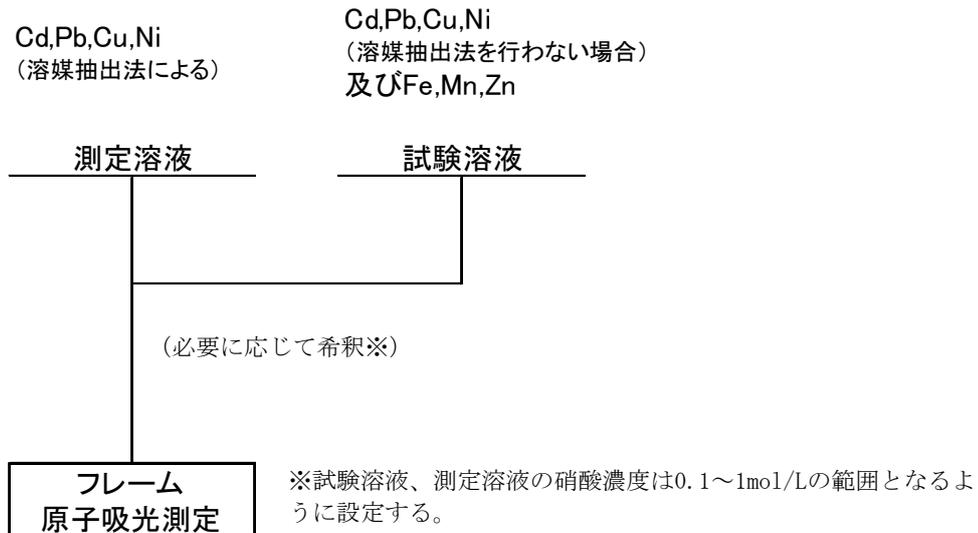
検量線からカドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は a)湿式分解法または b)圧力容器法（参考法）に、分離濃縮操作は c)溶媒抽出法に、測定操作は d)フレーム原子吸光法に、それぞれフローを示す。

a)　湿式分解法(Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、Cr（酸抽出）、Be、V、U)

b)　圧力容器法(Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、Cr（酸抽出)、V、Be、U)

※②硝酸量、定容量は例として示した。硝酸濃度は、フレーム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は0.1～1mol/Lに、ICP質量分析法及びICP発光分光分析法については0.1～0.5mol/Lの範囲となるように設定する。

c)　**溶媒抽出法(Cd、Pb、Cu、Ni)**

※硝酸量、定容量は例として示した。硝酸濃度は、フレーム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は0.1～1mol/Lに、ICP質量分析法及びICP発光分光分析法については0.1～0.5mol/Lの範囲となるように設定する。

d)　測定（フレーム原子吸光法（Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni））

元素	測定波長(nm)
Cd	228.8
Pb	283.3
Cu	324.8
Zn	213.9
Fe	248.3
Mn	279.5
Ni	232.0

5.1.2　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)を加えて電気加熱炉で原子化し、カドミウムによる原子吸光を波長 228.8nm で測定してカドミウムを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**硝酸(1+1)**：b)を用いて調製する

d)　**カドミウム標準液(0.1μgCd/mL)**：5.1.1(2)n)による。

e)　**硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(10μgPd/mL)**：原子吸光分析用の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈したもの

(3)　器具及び装置

a)　電気加熱原子吸光分析装置

JIS K 0121 に規定する電気加熱原子吸光分析装置で、測定対象元素用の中空陰極ランプまたは無電極放電ランプを備え、かつ、バックグラウンド補正が可能なもの。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置（5.1.1（4）b）圧力容器法（参考法）による前処理用）

マイクロウェーブ分解装置：樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱でき、温度制御機能をもつもの。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。カドミウムの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)溶媒抽出法による分離濃縮の操作を行う。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：200～300℃、30～40 秒

原子化：1800～2000℃、3～6 秒

測定波長：228.8nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液または測定溶液の適量(12)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、カドミウム標準液(0.1µgCd/mL)を加えないものと、0.1～1mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(12)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸(1+1)を加えた後、水を標線まで加える(13)。

② この溶液の一定量(10～50µL)(12)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(10µgPd/mL)(14)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(15)して、波長 228.8nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(16)。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(12)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(13)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(14)　硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液(10µgPd/mL)はマトリックスモディファイヤーとして添加するものである。マトリックスモディファイヤーとしては、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液に加えて、例えば、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで、良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを選択するとよい。

注(15)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(16)　引き続いて②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

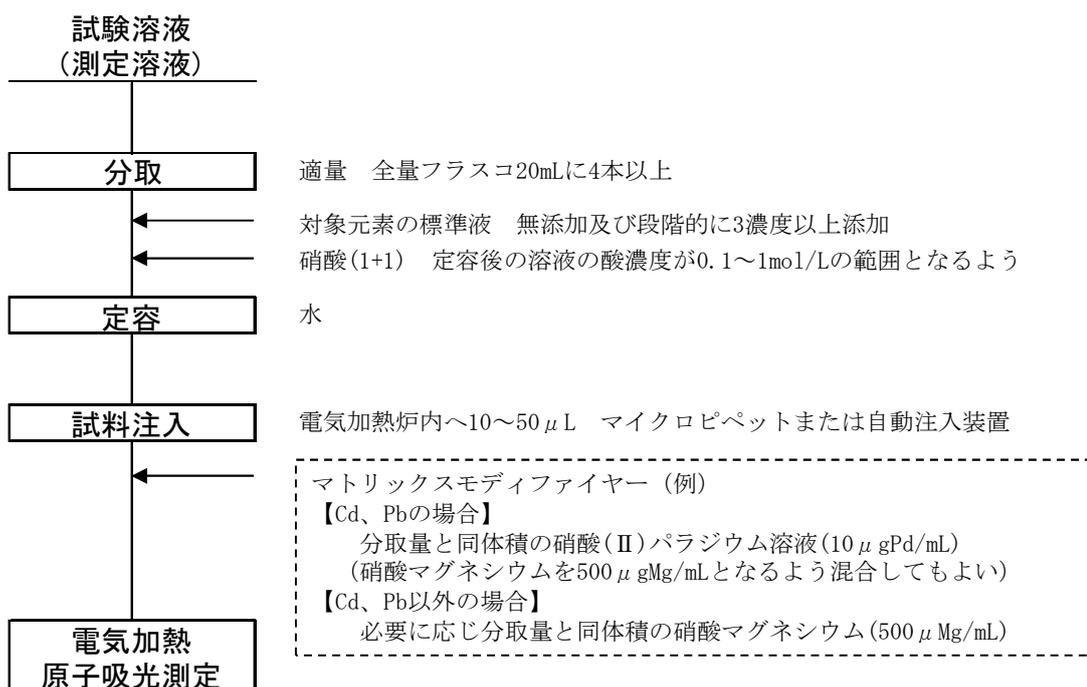
c)　定量及び計算

カドミウムの添加量と指示値との関係線を作成し、カドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定（電気加熱原子吸光法(Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、Cr（酸抽出)、Be、V))（標準添加法のみ）

元素	測定波長(nm)
Cd	228.8
Pb	283.3
Cu	324.8
Zn	213.9
Fe	248.3
Mn	279.5
Ni	232.0
Mo	313.3
Cr	357.9
Be	234.9
V	318.4

5.1.3　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ（ICP）中に噴霧し、カドミウムと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、カドミウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてカドミウムを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**内標準液**(17)

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mgRh/mL)1mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：原子吸光分析用レニウム標準液(1mgRe/mL)1mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　**カドミウム標準液(1μgCd/mL)**：5.1.1(2)m)による。

e)　**混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL]**(18)：5.1.1(2)l)のカドミウム標準液(0.1mgCd/mL)、5.2.1(2)c)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)、5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)、5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)、5.5.1(2)c)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)、5.6.1(2)c)のマンガン標準液(0.1mgMn/mL)、5.7.1(2)c)のニッケル標準液(0.1mgNi/mL)、5.8.1(2)f)のモリブデン標準液(0.1mgMo/mL)、5.12.1.1(2)f)のクロム標準液(0.1mgCr/mL)、5.15.1(2)c)のベリリウム標準液(0.1mgBe/mL)、5.16.1(2)c)のバナジウム標準液(0.1mgV/mL)、5.17.1(2)e)のウラン標準液(0.1mgU/mL)のそれぞれ 10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。これらの金属を含む市販の混合標準液を調製して用いてもよい。

f)　**混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngV、50ngU)/mL]**(18)：混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL]の 50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。これらの金属を含む市販の混合標準液を調製して用いてもよい。

注(17)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(18)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

a)　**ICP 質量分析装置**

JIS K 0133 に規定する誘導結合プラズマ質量分析計

b)　**ガス**

アルゴン

c)　**加熱装置（5.1.1（4）b）圧力容器法（参考法）による前処理用）**

マイクロウェーブ分解装置：樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱でき、温度制御機能をもつもの。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：カドミウム(111，114)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

カドミウム標準液(1µgCd/mL)(19)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、カドミウムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(19)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1µgCd、1µgPb、1µgCu、1µgZn、1µgFe、1µgMn、1µgNi、1µgMo、1µgCr、1µgBe、1µgV、1µgU)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]を段階的に取り、内標準液としてロジウム(1µgRh/mL)及びレニウム(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(20)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、カドミウムとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(21)を読み取り、カドミウムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってカドミウムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たカドミウムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(20)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(21)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　妨害物質の存在が不明の場合には、定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことによって、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害（ス

ペクトル干渉及び非スペクトル干渉）の有無と程度を推定することができる。

スペクトル干渉は、一般に、①測定質量数の変更、②干渉補正（数学的、実験的補正）、③（特に干渉種が Ar や Cl に起因する場合）コリジョン・リアクションセルを用いる、④前処理により干渉種を除去する、といった方法のうち測定対象元素に適用可能なもので妨害の軽減を図る。

非スペクトル干渉（マトリックス干渉ともいい、検量線の傾きに影響する。）は、一般に内標準法によって補正できるが、妨害物質の濃度が高い場合には、補正が不十分となることがある。このような場合には、可能であれば前処理（適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去）を行った後、内標準法を適用して妨害の軽減を図る。非スペクトル干渉の程度は、標準液を添加して回収率を求めることによって推定することができる。例えば、試料（元の試料又は希釈・前処理後の試料）中の測定対象元素の濃度が 10ng/mL 分だけ増加するように、測定対象元素の標準液を試料に添加後、c)に準じた操作を行って測定対象元素の濃度を求め、添加した試料から無添加の試料を差し引き、その回収率を求める。回収率が 90～110％の範囲にあれば、非スペクトル干渉は、ほぼ無視し得るものと考えられる。

備考 2　カドミウムの測定では、例えば、質量数 111 で多原子イオン $^{95}Mo^{16}O$ 及び $^{94}Mo^{16}OH$、質量数 114 で多原子イオン $^{98}Mo^{16}O$、$^{97}Mo^{16}OH$ 及び同重体イオン ^{114}Sn 等のスペクトル干渉が起こり得る。その場合、質量数 111，114 の指示値の他に 106，108，118 の指示値も同時に測定し、次式によりカドミウムの指示値を補正するとよい。

$$^{111}Cd = 1.000 \times {}^{111}M - 1.073\,({}^{108}M - 0.712 \times {}^{106}M)$$

$$^{114}Cd = 1.000 \times {}^{114}M - 0.0272 \times {}^{118}M - 1.6285 \times {}^{108}M$$

ここで、Cd は 111 または 114 でのカドミウムの補正指示値、M は各質量数の指示値

d)　定量及び計算

検量線からカドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

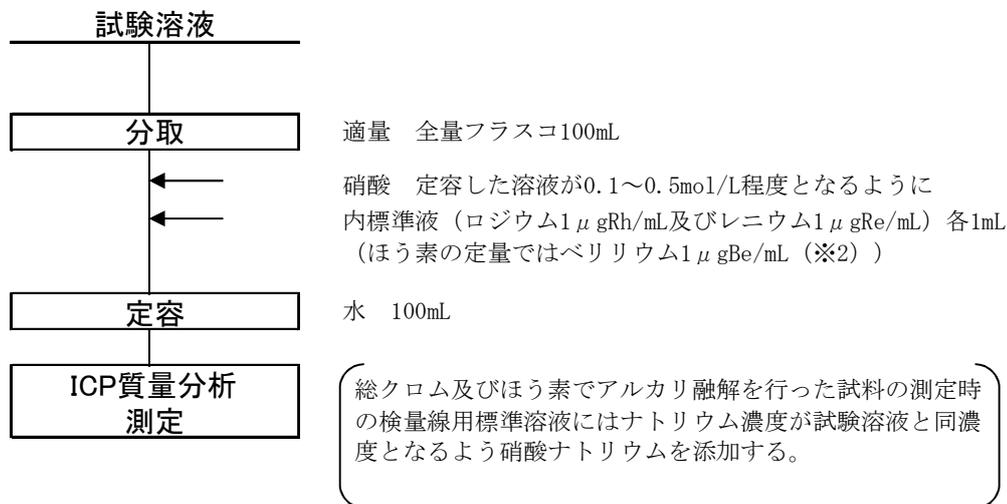
5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定（ICP質量分析法）

適量　全量フラスコ100mL

硝酸　定容した溶液が0.1～0.5mol/L程度となるように
内標準液（ロジウム1μgRh/mL及びレニウム1μgRe/mL）各1mL
（ほう素の定量ではベリリウム1μgBe/mL（※2））

水　100mL

総クロム及びほう素でアルカリ融解を行った試料の測定時の検量線用標準溶液にはナトリウム濃度が試験溶液と同濃度となるよう硝酸ナトリウムを添加する。

元素	測定質量数		
【一斉測定可能（前処理が共通）な元素】			
Cd	111	114	
Pb	206	207	208
Cu	63	65	
Zn	64	66	68
Fe	54	56	57
Mn	55		
Ni	58	60	
Mo	95	98	
Cr（酸抽出）	50	52	53
Be	9		
V	51		
U	238		

元素	測定質量数		
【個別測定元素】			
As	75		
Se	77	78	82
Sb	121	123	
Cr（総クロム）	50	52	53
B	10	11	

元素	測定質量数
【内標準元素（※1）】	
Be（※2）	9
Rh	103
Re	187

※1内標準元素の測定質量数は対象元素の測定質量数に近いものを使用することが望ましい。

※2ほう素用（試験溶液中のベリリウム濃度がほう素に比べて十分低い場合のみ使用）

5.1.4　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、カドミウムと内標準元素の発光強度を測定してカドミウムを定量する。底質中の存在量に対して測定感度が低いため、測定が困難な場合があるが、その場合は溶媒抽出による分離濃縮を用いる。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　硝酸(1+1)：b)の硝酸を用いて調製する。

d)　インジウム溶液(50μgIn/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　カドミウム標準液(10μgCd/mL)：5.1.1(2)l)のカドミウム標準液(0.1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加えて、水を標線まで加える。

f)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL][(22)]：5.1.1(2)k)のカドミウム標準液(1mgCd/mL)、5.2.1(2)c)の鉛標準液(1mgPb/mL)、5.3.1(2)c)の銅標準液(1mgCu/mL)、5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(1mgZn/mL)、5.5.1(2)c)の鉄標準液(1mgFe/mL)、5.6.1(2)c)のマンガン標準液(1mgMn/mL)、5.7.1(2)c)のニッケル標準液(1mgNi/mL)、5.8.1(2)e)のモリブデン標準液(1mgMo/mL)、5.12.1.1(2)e)のクロム標準液(1mgCr/mL)、5.15.1(2)c)のベリリウム標準液(1mgBe/mL)、5.16.1(2)c)のバナジウム標準液(1mgV/mL)のそれぞれ 10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。これらの金属を含む市販の混合標準液を調製して用いてもよい。

注(22)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

JIS K 0116 に規定する誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置で波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能なもの。

b)　ガス

アルゴン

c)　加熱装置（5.1.1（4）b）圧力容器法（参考法）による前処理用）

マイクロウェーブ分解装置：樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱でき、温度制御機能をもつもの。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。必要に応じて 5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に

設定する。

測定波長(23)：カドミウム（214.438nm(II)，226.502nm(II)，228.802nm(I)）、
　インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(23)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

カドミウム標準液(10μgCd/mL)(24)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、カドミウム標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たカドミウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、カドミウムの濃度とカドミウムの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(24)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液の適量(25)を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、カドミウムとインジウムの発光強度を測定し、カドミウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って、試料について得たカドミウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(25)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、標準添加法を用いるとよい。

備考 4　底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと（他の元素の影響がないこと）を標準溶液のピーク形状との比較から確認する。高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いてもよい。

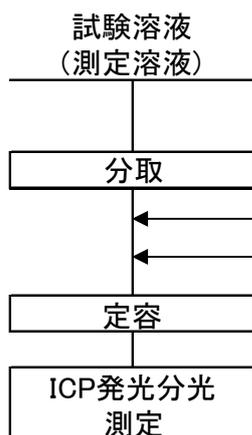
d)　**定量及び計算**

検量線からカドミウムの濃度を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　**試験溶液、測定溶液の調製**

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　**ICP発光分光分析法**

適量　全量フラスコ100mL

硝酸　定容した溶液が0.1～0.5mol/L程度となるように

内標準液（インジウム溶液50μg/mL）10mL

水　100mL

総クロム及びほう素でアルカリ融解を行った試料の測定時の標準溶液にはナトリウム濃度が試験溶液と同濃度となるよう硝酸ナトリウムを添加する。

元素	測定波長(例)(nm)			
【一斉測定可能(前処理が共通)な元素】				
Cd	**214.438(II)**	226.502(II)	228.802(I)	
Pb	216.999(I)	**220.351(II)**	405.782(I)	
Cu	224.700(II)	**324.754(I)**	327.396(I)	
Zn	202.551(II)	206.191(II)	**213.856(I)**	
Fe	232.036(I)	**238.204(II)**	239.562(II)	259.940(II)
Mn	**257.610(II)**	259.373(II)	260.569(II)	
Ni	**221.647(II)**	231.604(II)	341.477(I)	
Mo	**202.030(II)**	203.844(II)	281.615(II)	
Cr(酸抽出)	205.552(II)	**206.149(II)**	267.716(II)	
Be	234.861(I)	**313.042(II)**	313.107(II)	
V	289.332(II)	290.882(II)	292.403(II)	**309.311(II)**
【個別測定元素】				
Cr(総クロム)	205.552(II)	**206.149(II)**	267.716(II)	
B	208.959(I)	**249.773(I)**	249.678(I)	
【内標準元素(※)】				
In	158.637(II)	230.606(II)	325.609(I)	451.132(I)

(I)…中性原子線、(II)…イオン線

JIS K 0102で採用または参考(付属書)として示される波長

※内標準元素の測定波長は対象元素の測定波長に(I)を選定した場合には(I)を、(II)を選定した場合には(II)を使用することが望ましい。

5.2　鉛

5.2.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、鉛による原子吸光を波長283.3nm で測定して鉛を定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　鉛標準液(1mgPb/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の鉛(1000mgPb/L)を用いる。

d)　鉛標準液(0.1mgPb/mL)：c)の鉛標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の鉛(100mgPb/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により、試料を酸分解して試験溶液を調製する。鉛の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：283.3nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　検量線

鉛標準液(0.1mgPb/mL)0.5～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、鉛の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 283.3nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(1)　試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d)　定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.1(6)d)による。

5.2.2　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(Ⅱ)を加えて電気加熱炉で原子化し、鉛による原子吸光を波長 283.3nm で測定して鉛を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　鉛標準液(1μgPb/mL)：5.2.1(2)d)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

d)　硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(10μgPd/mL)：原子吸光分析用の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液を希釈して用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。鉛の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：500～800℃、30～40 秒

原子化： 1800～2500℃、3～6 秒

測定波長：283.3nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液または測定溶液の適量(2)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、鉛標準液(1μgPb/mL)を加えないものと、0.1～1mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(2)とを

調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(3)。

② この溶液の一定量(10～50μL)(2)及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(10μg/mL)(4)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(5)して、波長 283.3nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(6)。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。。

注(3) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4) 硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液(10μgPd/mL)はマトリックスモディファイヤーとして添加するものである。マトリックスモディファイヤーとしては、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液に加えて、例えば、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで、良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを選択するとよい。

注(5) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6) 引き続いて②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

鉛の添加量と指示値との関係線を作成し、鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.2.3　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉛と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて鉛を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　内標準液(7)

①　ロジウム標準液(1μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

②　レニウム標準液(1μg/RemL)：5.1.3(2)c)②による。

d)　鉛標準液(1μgPb/mL)：5.2.2(2)d)による。

e)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL](8)：5.1.3(2)e)による。

f)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL](8)：5.1.3(2)f)による。

注(7)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：鉛(206, 207, 208)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

鉛標準液(1μgPb/mL)(9)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、鉛の量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(9)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量(10)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL) 及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラ

ズマ中に噴霧して、鉛とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(11)を読み取り、鉛の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って鉛とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得た鉛とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(11)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値。

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

備考 2　鉛の同位体の変動性を考慮して質量数 206，207，208 の指示値を同時に測定し、次式により鉛の指示値とするするとよい。

$$1.000\times{}^{206}M+1.000\times{}^{207}M+1.000\times{}^{208}M$$

d)　定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.2.4　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉛と内標準元素の発光強度を測定して鉛を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　インジウム標準液(50μgIn/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　鉛標準液(10μgPb/mL)：5.2.1(2)d)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。必要に応じて 5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(12)：鉛（216.999nm(I)，220.351nm(II)，405.782nm(I)）、
インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(12)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

鉛標準液(10μgPb/mL)0.5～20mL(13)を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、鉛標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、鉛の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量(14)を全量フラスコ 100mL に取り、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得た鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。

備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.3　銅

5.3.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長324.8nm で測定して銅を定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**銅標準液(1mgCu/mL)**：計量法 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の銅(1000mgCu/L)を用いる。

d)　**銅標準液(0.1mgCu/mL)**：c)の銅標準液(1mgCu/mL)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の銅(100mgCu/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。銅の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：324.8nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

銅標準液(0.1mgCu/mL)0.1～4mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 4mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、銅の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　前処理した試験溶液または測定溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 324.8nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(1)　試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d)　定量及び計算

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.1(6)d)による。

5.3.2　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、銅による原子吸光を波長 324.8nm で測定して銅を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　銅標準液(1μgCu/mL)：5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。銅の濃度が低いは、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：600～800℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：324.8nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液または測定溶液の適量(2)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、銅標準液(1μgCu/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(2)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(3)。

②　この溶液の一定量(10～50μL)(2)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加

熱炉に注入する(4)。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(5)して、波長 324.8nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(6)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（II）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6)　引き続いて②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

銅の添加量と指示値との関係線を作成し、銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.3.3　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、銅と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、銅の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて銅を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　内標準液(7)

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　銅標準液(1μgCu/mL)：5.3.2(2)d)による。

e)　**混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL]**[(8)]：5.1.3(2)e)による。

f)　**混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]**[(8)]：5.1.3(2)f)による。

注(7)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：銅(63，65)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

銅標準液(1μgCu/mL)[(9)]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、銅の量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(9)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量[(10)]を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、銅とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値[(11)(12)(13)]を読み取り、銅の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って銅とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得た銅とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。
注(11)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。
備考 2　銅の測定では、例えば、質量数 63 で多原子イオン $^{40}Ar^{23}Na$ 及び $^{31}P^{16}O^{16}O$、質量数 65 で多原子イオン $^{32}S^{16}O^{16}OH$、$^{33}S^{16}O^{16}O$ 及び $^{32}S^{33}S$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、いずれかスペクトル干渉の程度が低い質量数を選定する。また、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d)　定量及び計算
検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製
5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定
5.1.3(6)b)による。

5.3.4　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、銅と内標準元素の発光強度を測定して銅を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
b)　硝酸：有害金属測定用または同等品
c)　インジウム標準液(50μgIn/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mgIn/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。1000
d)　銅標準液(10μgCu/mL)：5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。銅の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(12)：銅（224.700nm(II)，324.754nm(I)，327.396nm(I)）、

インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(12)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

銅標準液(10μgCu/mL)0.1～20mL(13)を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、銅標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た銅の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、銅の濃度と銅の発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量(14)を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、銅とインジウムの発光強度を測定し銅の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得た銅の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。

備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.4　亜鉛

5.4.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長213.9nmで測定して亜鉛を定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557に規定するA3の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**亜鉛標準液(1mgZn/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の亜鉛(1000mg/L)を用いる。

d)　**亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)**：c)の亜鉛標準液(1mg/mL)10mLを全量フラスコ100mLに取り、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加える。または、計量法第134条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の亜鉛(100mg/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：213.9nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)0.01～2mLを全量フラスコ100mLに段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 2mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、亜鉛の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　前処理した試験溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長213.9nmにおける指示値（吸光度またはその比例値）を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1)　試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d)　**定量及び計算**

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.1(6)d)による。

5.4.2　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、亜鉛における原子吸光を波長 213.9nm で測定して亜鉛を定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高く、測定が困難であるので十分に注意する。特に希釈水の純度は測定誤差に大きく影響するため細心の注意が必要である。定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　亜鉛標準液(1μgZn/mL)：5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

d)　亜鉛標準液(0.1μgZn/mL)：c)の亜鉛標準液(1μgZn/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：300～800℃、30～40 秒

原子化：2000～2800℃、3～6 秒

測定波長：213.9nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液の適量(2)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、亜鉛標準液(0.1μgZn/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(2)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(3)。

②　この溶液の一定量(10～50μL)(2)(4)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(5)して、波長 213.9nm における指示

値（吸光度またはその比例値）を読む(6)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6)　引き続いて②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

亜鉛の添加量と指示値との関係線を作成し、亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.4.3　ICP 質量分析法

(1)　試料の前処理

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、亜鉛と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、亜鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて亜鉛を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　内標準液(7)

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　亜鉛標準液(1μgZn/mL)：5.4.2(2)c)による。

e)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgB、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL](8)：5.1.3(2)e)による。

f)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngB、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL](8)：5.1.3(2)f)による。

注(7)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：亜鉛(64，66，68)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

亜鉛標準液(1μgZn/mL)(9)0.1～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、亜鉛の量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(9)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(10)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、亜鉛とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(11)を読み取り、亜鉛の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って亜鉛とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得た亜鉛とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリッ

クス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(11)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

備考 2　亜鉛の測定では、例えば、質量数 64 で多原子イオン $^{32}S^{16}O^{16}O$，$^{32}S^{32}S$，$^{27}Al^{37}Cl$ 及び $^{48}Ca^{16}O$、質量数 66 で多原子イオン $^{34}S^{16}O^{16}O$，$^{32}S^{34}S$，$^{31}P^{35}Cl$，$^{54}Fe^{12}C$ 及び 2 価イオン $^{132}Ba^{++}$、質量数 68 で多原子イオン $^{40}Ar^{14}N^{14}N$，$^{36}S^{16}O^{16}O$，$^{32}S^{36}S$，$^{36}Ar^{32}S$，$^{31}P^{37}Cl$，$^{54}Fe^{14}N$，$^{56}Fe^{12}C$，２価イオン $^{136}Ba^{++}$及び $^{136}Ce^{++}$等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、いずれかスペクトル干渉の程度が低い質量数を選定する。また、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d)　定量及び計算

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.4.4　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の前処理

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、亜鉛と内標準元素の発光強度を測定して亜鉛を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

- **a)　水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- **b)　硝酸**：有害金属測定用または同等品
- **c)　インジウム溶液(50μgIn/mL)**：5.1.4(2)d)による。
- **d)　亜鉛標準液(10μgZn/mL)**：5.4.1(2)d))の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
- **e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]**：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(12)：亜鉛（202.551nm(II)，206.191nm(II)，213.856nm(I)）、
インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(12)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

亜鉛標準液(10μgZn/mL)(13)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、亜鉛標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た亜鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、亜鉛の濃度と亜鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液(13)の適量を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、亜鉛とインジウムのの発光強度を測定し亜鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得た亜鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(13)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。
備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.5 鉄

5.5.1 フレーム原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、鉄による原子吸光を波長248.3nm で測定して鉄を定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 鉄標準液(1mgFe/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の鉄(100mg/L)を用いる。

d) 鉄標準液(0.1mgFe/mL)：c)の鉄標準液(1mgFe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の鉄(100mg/L)を用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：248.3nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b) 検量線

鉄標準液(0.1mgFe/mL)0.1～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、鉄の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

① 前処理した試験溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 248.3nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。

② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1) 試験溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d) 定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.1(6)d)による。

5.5.2　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、鉄における原子吸光を波長 248.3nm で測定して鉄を定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高く、測定が困難であるので十分に注意する。定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　鉄標準液(1μgFe/mL)：5.5.1(2)d)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加えた後、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：600～1000℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：248.3nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液の適量(2)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、鉄標準液(1μgFe/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(2)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(3)。

② この溶液の一定量(10～50μL)(2)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する(4)。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(5)して、波長 248.3nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(6)。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6)　引き続いて②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

鉄の添加量と指示値との関係線を作成し、鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.5.3　ICP質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉄と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、鉄の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて鉄を定量する。ArOH 及び ArN によるバックグラウンドが高いので注意する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557に規定するA3の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　内標準液(7)

①　ロジウム標準液(1μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

②　レニウム標準液(1μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

d)　鉄標準液(1μgFe/mL)：5.5.1(2)d)の鉄標準液(0.1mg/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、とり、硝酸(1+1)2mLを加え、水を標線まで加えるによる。

e)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL] (8)：5.1.3(2)e)による。

f)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL] (8)：5.1.3(2)f)による。

注(7)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。
注(8)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)の操作を行い、試料を酸分解して試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：鉄(54，56，57)、ロジウム(103)、レニウム(187)
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補助ガス流量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min
装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

鉄標準液(10μgFe/mL)(9)0.5～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、鉄の量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(9)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量(10)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、鉄とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(11)を読み取り、鉄の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って鉄とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得た鉄とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(11)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

備考 2　鉄の測定では、例えば、質量数 54 で多原子イオン $^{40}Ar^{14}N$ 及び $^{37}Cl^{16}OH$、質量数 56 で多原子イオン $^{40}Ar^{16}O$、質量数 57 で $^{40}Ar^{16}OH$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、いずれかスペクトル干渉の程度が低い質量数を選定する。また、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それを用いてスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d)　定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.5.4　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉄と内標準元素の発光強度を測定して鉄を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　インジウム溶液(50μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d)　鉄標準液(10μgFe/mL)：5.5.1(2)d)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(12)：鉄（232.036nm(I)，238.204nm(II)，239.562nm(II)，259.940nm(II)）、
インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(12)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

鉄標準液(10µgFe/mL)0.1～20mL(13)を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50µgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、鉄標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た鉄の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、鉄の濃度と鉄の発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液(14)の適量を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50µgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、鉄とインジウムの発光強度を測定し鉄の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得た鉄の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。

備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.6　マンガン

5.6.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長279.5nm で測定して鉄を定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**マンガン標準液(1mgMn/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のマンガン(1000mgMn/L)を用いる。

d)　**マンガン標準液(0.1mgMn/mL)**：c)のマンガン標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のマンガン Mn(100mg/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：279.5nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　**検量線**

マンガン標準液(0.1mgMn/mL)0.1～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 50mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、マンガンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　前処理した試験溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 279.5nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1)　試験溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d)　**定量及び計算**

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.1(6)d)による。

5.6.2　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、マンガンにおける原子吸光を波長 279.5nm で測定してマンガンを定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高く、測定が困難であるので十分に注意する。定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　マンガン標準液(1μgMn/mL)：5.6.1(2)d)のマンガン標準液(1mgMn/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加えた後、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：600～1000℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：279.5nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液の適量(2)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、マンガン標準液(0.1μgMn/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(2)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(3)。

② この溶液の一定量(10～50μL)(2)(4)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(5)して、波長 279.5nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(6)。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6)　引き続いて②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

マンガンの添加量と指示値との関係線を作成し、マンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解については5.1.1(6)a)～b)、測定については5.1.2(6)a)を参照。

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.6.3　ICP質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、マンガンの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてマンガンを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557に規定するA3の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　内標準液[(7)]

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　マンガン標準液(1μgMn/mL)：5.6.2(2)c)による。

e)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL][(8)]：5.1.3(2)e)による。

f)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、

50ngCr、0ngBe、50ngV、50ngU)/mL][8]：5.1.3(2)f)による。

注(7)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。
注(8)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：マンガン(55)、ロジウム(103)、レニウム(187)
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補助ガス流量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min
装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

マンガン標準液(1μgMn/mL)[9]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、マンガンの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(9)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量[10]を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、マンガンとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値[11]を読み取り、マンガンの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってマンガンとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たマンガンとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(11)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。ただし、マンガンの安定同位体は質量数 55 のみであり、スペクトル干渉の低減に測定質量数の変更はできない。

備考 2　マンガンの測定（質量数 55）では、例えば、多原子イオン $^{40}Ar^{14}NH$、$^{38}Ar^{16}OH$ 及び $^{23}Na^{32}S$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d)　定量及び計算

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.6.4　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンと内標準元素の発光強度を測定してマンガンを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　インジウム溶液(50μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d)　マンガン標準液(10μgMn/mL)：5.6.1(2)d)のマンガン標準液(0.1mgMn/mL)10mL を 10mL 取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe 、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(12)：マンガン（257.610nm(II)，259.373nm(II)，260.569nm(II)）、
インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(12)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

マンガン標準液(10µgMn/mL)0.1～20mL(13)を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50µgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、マンガン標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たマンガンの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、マンガンの濃度とマンガンの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液(14)の適量を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50µgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、マンガンとインジウムの発光強度を測定しマンガンの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たマンガンの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。
備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.7　ニッケル

5.7.1　フレーム原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、ニッケルによる原子吸光を波長232.0nm で測定してニッケルを定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　ニッケル標準液(1mgNi/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のニッケル(1000mg/L)を用いる。

d)　ニッケル標準液(0.1mgNi/mL)：c)のニッケル標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のニッケル(100mg/L)を用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。ニッケルの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：232.0nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b)　検量線

ニッケル標準液(0.1mgNi/mL)0.1～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ニッケルの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 232.0nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。

②　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(1)　試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d)　定量及び計算

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.1(6)d)による。

5.7.2　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、ニッケルによる原子吸光を波長 232.0nm で測定してニッケルを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　ニッケル標準液(1μg/mL)：5.7.1(2)c)のニッケル標準液(0.1mg/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。ニッケルの濃度が低い場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：1000～1500℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：232.0nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液または測定溶液の適量(2)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、ニッケル標準液(0.1μgNi/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(2)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(3)。

② この溶液の一定量(10～50μL)(2)(4)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気

加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(5)して、波長 232.0nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(6)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6)　引き続いて②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

ニッケルの添加量と指示値との関係線を作成し、ニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.7.3　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ニッケルと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ニッケルの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてニッケルを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　内標準液(7)

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　ニッケル標準液(1μgNi/mL)：5.7.2(2)c)による。

e)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL] (8)　：5.1.3(2)e)による。

f)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL] (8)　：5.1.3(2)f)による。

注(7)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：ニッケル(58，60)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

ニッケル標準液(1μgNi/mL)(9)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ニッケルの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(9)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(10)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ニッケルとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(11)を読み取り、ニッケルの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってニッケルとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試

料について得たニッケルとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。
注(11)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。
備考 2　ニッケルの測定では、例えば、質量数 58 で多原子イオン $^{42}Ca^{16}O$，$^{44}Ca^{14}N$，$^{23}Na^{35}Cl$，$^{24}Mg^{34}S$ 及び同重体イオン ^{58}Fe、質量数 60 で多原子イオン $^{44}Ca^{16}O$，$^{43}Ca^{16}OH$，$^{25}Mg^{35}S$ 及び $^{23}Na^{37}Cl$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d)　定量及び計算
検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート
a)　試験溶液、測定溶液の調製
5.1.1(6)a)～c)による。
b)　測定
5.1.3(6)b)による。

5.7.4　ICP 発光分光分析法
(1)　測定方法の概要
試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ニッケルと内標準元素の発光強度を測定してニッケルを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬
a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
b)　硝酸(1+1)：有害金属測定用または同等品の硝酸を用いて調製する
c)　インジウム溶液(50μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。
d)　ニッケル標準液(10μgNi/mL)：5.7.1(2)d)のニッケル標準液(0.1mgNi/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe 、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置
5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。ニッケルの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(12)：ニッケル（221.647nm(II)，231.604nm(II)，341.477nm(I)）、
インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(12)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

ニッケル標準液(10μgNi/mL)0.1～20mL(13)を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、ニッケル標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たニッケルの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、ニッケルの濃度とニッケルの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液または測定溶液(14)の適量を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ニッケルとインジウムの発光強度を測定しニッケルの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たニッケルの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。

備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.8　モリブデン
5.8.1　電気加熱原子吸光法
(1)　測定方法の概要
試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、モリブデンにおける原子吸光を波長 313.3nm で測定してモリブデンを定量する。この方法は、安定な酸化物の形成によるメモリー効果により測定が難しく、機器の状態によっても再現性が劣るので、測定に関しては十分に注意する。定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬
a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　モリブデン標準液(1mgMo/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のモリブデン(1000mgMo/L)を用いる。

d)　モリブデン標準液(0.1mgMo/mL)：e)のモリブデン標準液(1mgMo/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　モリブデン標準液(1μgMo/mL)：モリブデン標準液(0.1mgMo/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置
5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作
5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定
a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒
灰化：1000～1800℃、30～40 秒
原子化：2700～2800℃、5～10 秒
測定波長：313.3nm

b)　標準添加法による測定

① 試験溶液の適量(1)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、モリブデン標準液(0.1μgMo/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(1)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(2)。

② この溶液の一定量(10～50μL)(1)(3)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(4)して、波長 313.3nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(5)。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度とな

ることが望ましい。

注(2)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(3)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(4)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(5)　引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

モリブデンの添加量と指示値との関係線を作成し、モリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.8.2　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、モリブデンと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、モリブデンの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてモリブデンを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品。

c)　内標準液(6)

①　ロジウム標準液(1μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

②　レニウム標準液(1μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

d)　モリブデン標準液(1μgMo/mL)：5.8.1(2)g)による。

e)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL](7)：5.1.3(2)e)による。

f)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL](7)：5.1.3(2)f)による。

注(6)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(7)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：モリブデン(95，98)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

モリブデン標準液(1μgMo/mL)(8)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、モリブデンの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(8)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(9)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、モリブデンとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(10)を読み取り、モリブデンの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってモリブデンとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たモリブデンとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(9)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(10)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

備考 2　モリブデンの測定では、例えば、質量数 95 で多原子イオン $^{79}Br^{16}O$、質量数 98 で同重体イオン ^{98}Ru 等によるスペクトル干渉が起こり得る。質量数 98 での測定において ^{98}Ru によるスペクトル干渉がある場合は質量数 98 の指示値の他に 99 の指示値も同時に測定し、次式によりモリブデンの指示値を補正するとよい。

$$^{98}Mo = 1.000 \times {}^{98}M - 0.146 \times {}^{99}M$$

ここで、Mo は質量数 98 でのモリブデンの補正指示値、M は各質量数の指示値

d)　定量及び計算

検量線からモリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.8.3　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、モリブデンと内標準元素の発光強度を測定してモリブデンを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　インジウム溶液(50μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d)　モリブデン標準液(10μgMo/mL)：5.8.1(2)f)のモリブデン標準液(0.1mgMo/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、 10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(11)：モリブデン（202.030nm(II)，203.844nm(II)，281.615nm(II)）、

インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(11)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

モリブデン標準液(10µgMo/mL)0.1～20mL(12)を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50µgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、モリブデン標準液に代えて水20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たモリブデンの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、モリブデンの濃度とモリブデンの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(12)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験試料の適量(13)を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50µgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、モリブデンとインジウムの発光強度を測定しモリブデンの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たモリブデンの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(13)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。

備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線からモリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.9　ひ素

5.9.1　ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、ひ素を水素化ひ素として発生させ、ジエチルジチオカルバミド酸銀(*N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸銀)のクロロホルム溶液に吸収させ、生成する赤紫の吸光度を測定してひ素を定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**塩酸**：ひ素分析用、有害金属測定用または同等品

d)　**硫酸**：有害金属測定用または同等品

e)　**過塩素酸**：有害金属測定用または同等品

f)　**塩酸(1+1)**：c)塩酸を用いて調製する

g)　**硫酸(1+1)**：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら d)に規定する硫酸 1 容を徐々に加えて調製する

h)　**よう化カリウム溶液(200g/L)**：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。

i)　**塩化すず(Ⅱ)溶液**：JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物 40g を塩酸に溶かし、塩酸で 100mL とする。小粒のすず 2～3 個を加え褐色びんに入れて保存する。使用時に水で 10 倍に薄める。

j)　**酢酸鉛(Ⅱ)溶液(100g/L)**：JIS K 8374 に規定する酢酸鉛(Ⅱ)三水和物 12g を酢酸 1、2 滴と水に溶かして 100mL とする。

k)　**亜鉛**：ひ素分析用（砂状 1000～1410μm）

l)　**ジエチルジチオカルバミド酸銀溶液**：JIS K 9512 に規定する *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.25g とブルシン二水和物 0.1g をクロロホルムに溶かして 100mL とする。暗所に保存する。

m)　**クロロホルム**：JIS K 8322 に規定するもの

n)　**鉄(Ⅲ)溶液**：JIS K 8142 に規定する塩化鉄（Ⅲ）六水和物 5g または JIS K 8982 に規定する硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）・12 水 9g を塩酸 5mL と水に溶かして 100mL とする。

o)　**ひ素標準液(1mgAs/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のひ素(1000mg/L)を用いる。

p)　**ひ素標準液(0.1mgAs/mL)**：m)のひ素標準液(1mgAs/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加えたもの。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のひ素(100mg/L)を用いる。

q)　**ひ素標準液(1μgAs/mL)**：ひ素標準液(0.1mgAs/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、塩酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

a)　**分光光度計**：JIS K 0115 に規定する分光光度計

b)　**水素化ひ素発生装置**：水素化ひ素発生びんと水素化ひ素吸収管を導管で連結したもの。導管には酢酸鉛（Ⅱ）溶液(100g/L)で湿したガラスウールを充填する。（装置例については JIS K 0102 図 61.1 または図 61.2 を参照）

(4)　前処理操作

① Ⅱ3.1 で調製した湿試料の適量（1～5g）(1)をビーカー(2)200mL に 0.01g の桁まではかり取る。

② 硝酸 15mL、硫酸(1+1)15mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で穏やかに加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする(3)。

③ 液量が約 15mL になったら、いったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸 10mL を加えて再び加熱する。硝酸を添加して加熱するこの操作を二酸化窒素の褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返す(4)。

④ ビーカーを熱板から下ろし、硝酸 5mL、過塩素酸 2～3mL を加えて加熱を続け、過塩素酸及び硫酸の白煙を発生させた後(5)、放冷する。

⑤ ビーカーの壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸の白煙を十分に発生させ(6)、液量が約 5mL になったら放冷する。

⑥ 水約 50mL を加えて穏やかに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種Ｂでろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を水で洗浄する。ろ液及び洗液を合わせて室温まで冷却し全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(1)　Ⅱ3.2 の風乾試料を用いてもよい。また、風乾試料を用いる場合で、5.9.2～4 または 5.10 での測定に供する場合は 0.1～5g（1g 未満は 0.001g まで、1g 以上は 0.01g まで）はかり取る。

注(2)　ビーカーはガラスまたは石英製のものを用いる。

注(3)　分解に伴う反応がやんだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で浮かしておく。

注(4)　過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の酸化を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

注(5)　過塩素酸白煙が発生したとき、液に着色(黒褐色や褐色)のある場合は直ちに加熱をやめ、放冷後、硝酸 10mL を加えて再び加熱する操作を繰り返す。

注(6)　硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので、十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

(5)　測定

a)　測定条件

分光光度計の分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：510nm

b)　検量線

ひ素標準液(1μgAs/mL)2～10mL を水素化ひ素発生びんに段階的に取り、硫酸(1+1)6mL 及び鉄（Ⅲ）溶液 2mL を加え、水で約 40mL とした後、c)②～⑥の操作を行い、ひ素の量と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量(7)を水素化ひ素発生びんに取り、溶液中にすでに含まれている硫酸との合量が硫酸として約 3mL になるように硫酸(1+1)を加えた後、水を加え約 40mL とする。

② 塩酸(1+1)2mL、よう化カリウム溶液(200g/L)15mL 及び塩化すず(Ⅱ)溶液 5mL を加えて穏やかに振り混ぜ、10 分間静置する。

③ 水素化ひ素発生びん、導管及びジエチルジチオカルバミド酸銀溶液 5mL を入れた水素化ひ素吸収管を連結した後、水素化ひ素発生びんに亜鉛約 5g を手早く投入する。

④ 水素化ひ素発生びんを約 25℃の水浴に入れ、約 1 時間静置してジエチルジチオカルバミ

ド酸銀溶液に水素化ひ素を吸収、発色させる。

⑤　この溶液にクロロホルムを加えて正確に 5mL とする。

⑥　溶液の一部を吸収セルに(10mm)に移し、クロロホルムを対照として波長 510nm 付近の吸光度を測定する。

⑦　空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑥の操作を行って吸光度を読み取り、試料について得た吸光度を補正する。

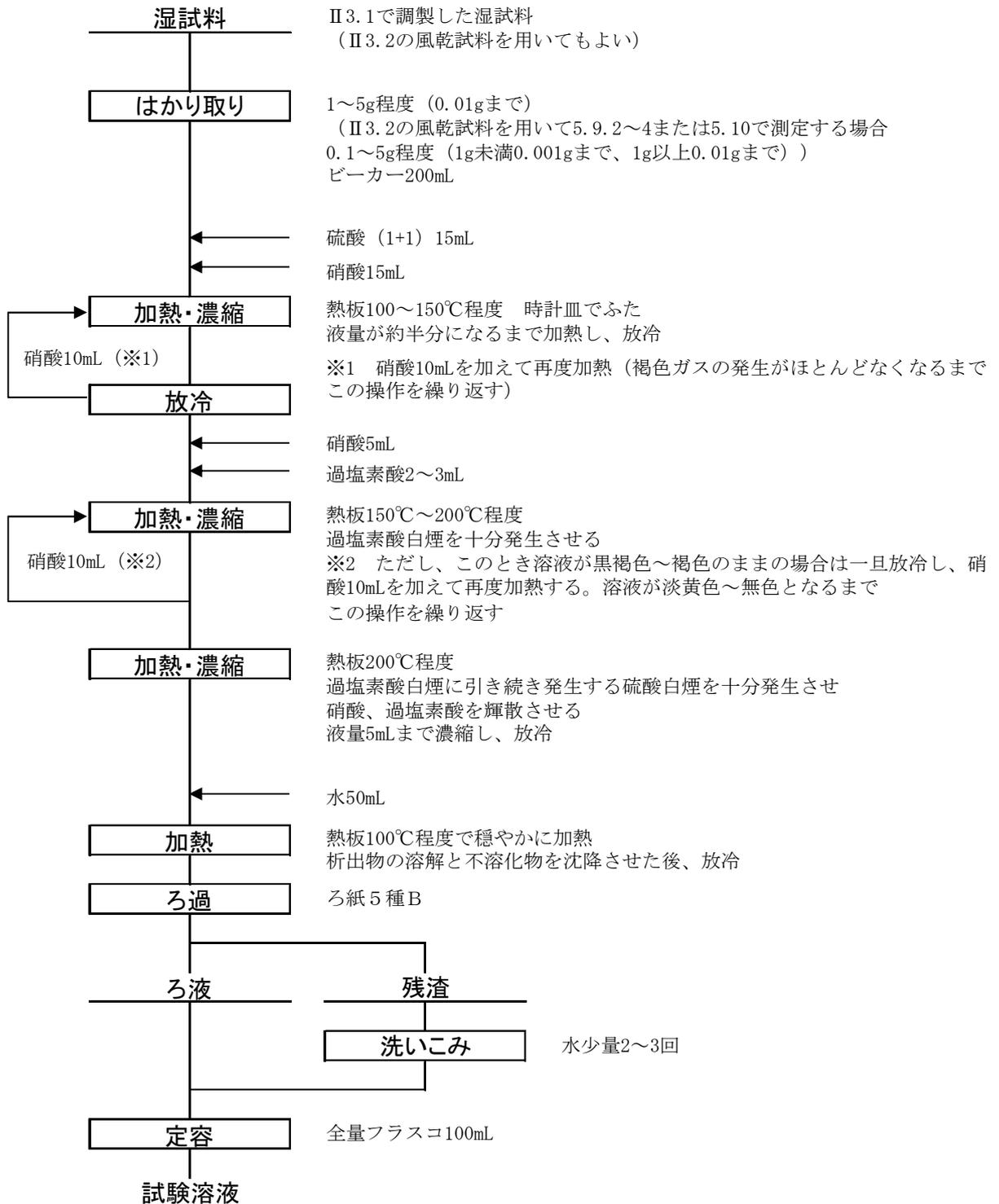
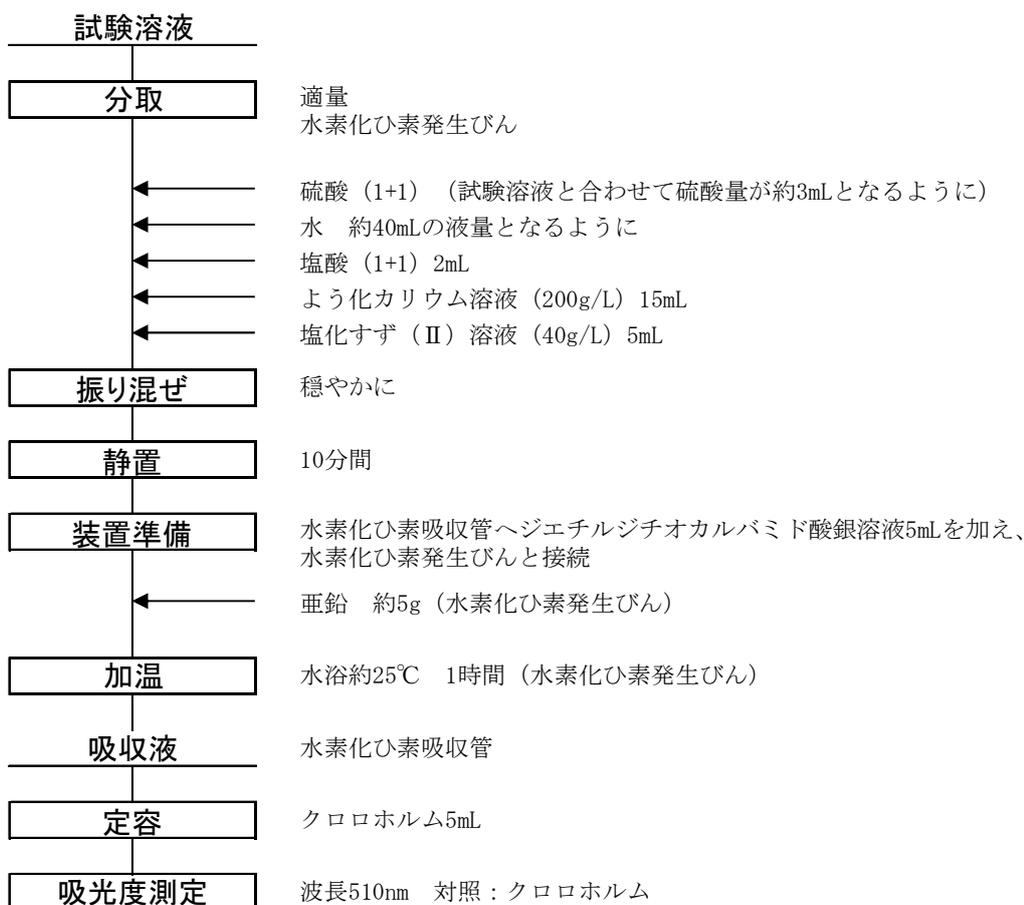
注(7)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

d)　定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解操作は a)、測定操作は b)にそれぞれフローを示す。

a)　試験溶液の調製(As、Se)

b)　**測定**

5.9.2　水素化物発生原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させる。これを加熱された石英管に導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7nm で測定してひ素を定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**塩酸**：ひ素分析用、有害金属測定用または同等品

d)　**硫酸**：有害金属測定用または同等品

e)　**塩酸(1+1)**：c)塩酸を用いて調製する

f)　**硫酸(1+1)**：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら d)に規定する硫酸 1 容を徐々に加えて調製する

g)　**よう化カリウム－アスコルビン酸溶液**：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20g と JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 10g を水に溶かして 100mL とする。

h)　**テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)**：テトラヒドロほう酸ナトリウム $NaBH_4$ 10g

を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

i)　ひ素標準液(0.1μgAs/mL)：5.9.1(2)q)のひ素標準液(1μgAs/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　原子吸光分析装置

JIS K 0121 に規定するフレーム原子吸光分析装置で、測定対象元素用の中空陰極ランプまたは無電極放電ランプ及び加熱吸収セル(8)を備えたもの。

注(8)　セルの加熱には電気加熱方式やフレーム加熱方式がある。

b)　ガス

①　アルゴン

②　燃料ガス：アセチレン（フレーム加熱方式用）

③　助燃ガス：空気（粉塵を十分に除去したもの）（フレーム加熱方式用）

c)　水素化物発生装置

水素化物発生装置は、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる連続式水素化物発生装置（フローインジェクション式）が一般的である。1 回の測定ごとにテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を混合して水素化物を発生させるバッチ式水素化物発生装置を使用しても良い。（連続式水素化物発生装置構成の例は JIS K 0102 図 61.3 を、バッチ式水素化物発生装置構成の例は JIS K 0102 図 61.5 をそれぞれ参照。）

(4)　前処理操作

5.9.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長：193.7nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b)　検量線

ひ素標準液(0.1μgAs/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 20mL に段階的に取り、塩酸(1+1)6.7mL 及びよう化カリウム－アスコルビン酸溶液 4mL を加え、水で 20mL とした後、c)④～⑤の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 20mL に取り、塩酸(1+1)6.7mL 及びよう化カリウム－アスコルビン酸溶液 4mL を加え、水で 20mL とし、c)④～⑤の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ひ素の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量(9)をビーカー50mL に分取する。

②　塩酸(1+1)6.7mL、よう化カリウム－アスコルビン酸溶液 4mL を加えて振り混ぜて、約 60 分間静置する。

③　全量フラスコ 20mL に移し入れ、水を標線まで加える。

④　水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、③の試験溶液、塩酸(1～6mol/L)及びテトラ

ヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量(10)で連続的に装置内に導入し、水素化ひ素を発生させる。

⑤　発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7nm の指示値を読む。

⑥　空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑤の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。

注(9)　検量線の濃度範囲内となるように取る。試験溶液中のひ素量が少なく、試験溶液を 10mL 以上分取する必要がある場合は分取後熱板上で 10mL 以下まで濃縮し、放冷する。

注(10)　装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

備考 1　水素化物発生法は、鉄、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムなどの遷移金属によって発生効率が影響される。また、アンチモン、セレンなどの水素化物を形成する元素によっても発生効率が低下する。よう化カリウムはひ素をⅤ価からⅢ価に還元するために用いられるが、遷移金属による干渉の低減にも効果がある。

なお、未知試料のように共存物質の影響が不明な場合は、未知試料に一定量の測定対象元素を添加したときに得られる指示値の増加分と、同量の測定元素を含む検量線用標準液の指示値とを比較することによって、干渉の大きさを知ることができる。共存物質による干渉がある場合は、標準添加法を適用すると真度が向上するが、干渉が大きい場合は、水素化物発生法は適用できない。

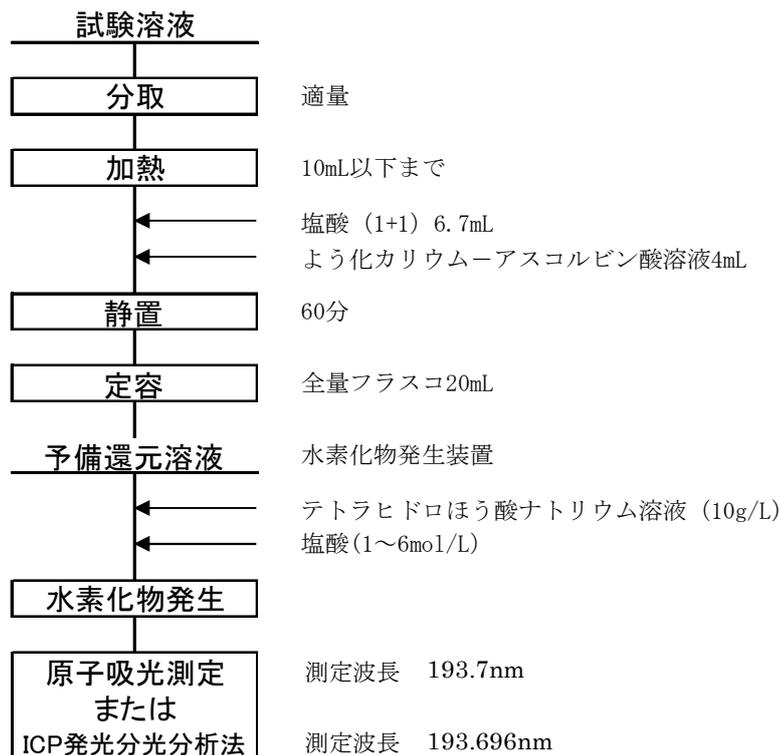
d)　定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.9.1(6)a)による。

b)　**測定**

5.9.3　ICP質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ひ素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ひ素の指示値と内標準元素の指示値との比を求めてひ素を定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**内標準液**(11)

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　**ひ素標準液(1μgAs/mL)**：5.9.1(2)p)のひ素標準液(0.1mgAs/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

e)　**混合標準液[(1μgAs、1μgSe)/mL]**(12)：5.9.1(2)p)のひ素標準液(0.1mgAs/mL)10mL と 5.10.1(2)e)のセレン標準液(0.1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

f)　**混合標準液[(50ngAs、50ngSe)/mL]**(12)：e)の混合標準液[(1μgAs、1μgSe)/mL]5mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

注(11)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。
注(12)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～b)による。

(4)　前処理操作

5.9.1.(4)または 5.1.1(4)b)圧力容器法（参考法）により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：ひ素(75)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

ひ素標準液(1μgAs/mL)(13)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液（1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ひ素の量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13)　セレンと同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgAs、1μgSe)/mL]または混合標準液[(50ngAs、50ngSe)/mL]を段階的に取り、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 1mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(14)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ひ素とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(15)を読み取り、ひ素の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってひ素とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たひ素とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(14)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(15)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 2　5.1.3 備考 1 参照。ただし、ひ素の安定同位体は質量数 75 のみであり、スペクトル干渉の低減に測定質量数の変更はできない。

備考 3　ひ素の測定では、例えば、質量数 75 で多原子イオン $^{40}Ar^{35}Cl$ 及び $^{40}Ca^{35}Cl$ 等のスペクトル干渉が起こり得る。コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。また、$^{40}Ar^{35}Cl$ のスペクトル干渉を補正する手法としては ^{35}Cl と ^{37}Cl の同位体比が一定であることを利用した以下の補正式を用いてもよい。ひ素の質量数 75 の他、質量数 77 及び 82、または質量数 77 及び 78 を測定する。（質量数 82、78 の測定はセレンによる質量数 77 の指示値への影響を補正するため）

$$^{75}As = 1.000 \times {}^{75}M - 3.127\ ({}^{77}M - 0.815 \times {}^{82}M)$$

または

$$^{75}As = 1.000 \times {}^{75}M - 3.127\ ({}^{77}M - 0.325 \times {}^{78}M)$$

ここで、^{75}As はひ素の補正指示値、M は各質量数の指示値。

d)　定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.9.1(6)a)または 5.1.1(6)b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.9.4　水素化物発生 ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ひ素による発光を波長 193.696nm で測定してひ素を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　塩酸：有害金属測定用または同等品

c)　よう化カリウム溶液－アスコルビン酸溶液：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20g と JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 10g を水に溶かして 100mL とする。

d)　テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：テトラヒドロほう酸ナトリウム($NaBH_4$)10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

e)　ひ素標準液(0.1μgAs/mL)：5.9.2(2)i)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

JIS K 0116 に規定する誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置

b)　ガス

アルゴン

c)　水素化物発生装置

5.9.2(3)c)による。

(4)　前処理操作

5.9.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長：ひ素（193.696nm(I)）
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

ひ素標準液(0.1μgAs/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 20mL に段階的に取り、c)②～④の操作を行う。別に、水 5mL を反応容器または全量フラスコ 20mL に取り、c)②～④の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ひ素の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量(16)をビーカー50mL に分取する。
② 塩酸（1+1）6.7mL、よう化カリウム－アスコルビン酸溶液 4mL を加えて振り混ぜて、約 60 分間静置する。
③ 全量フラスコ 20mL に移し入れ、水を標線まで加えて定容する。
④ 水素化ひ素発生装置と ICP 発光分光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら、試験溶液、塩酸(1～6mol/L)(17)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)(17)を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量(17)で連続的に装置内に導入し、水素化ひ素を発生させる。
⑤ 水素化ひ素を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ひ素の発光強度を測定する。
⑥ 空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～④の操作を行って発光強度を読み取り、試料について得た発光強度を補正する。

注(16)　検量線の濃度範囲内となるように取る。試験溶液中のひ素量が少なく、試験溶液を 10mL 以上分取する必要がある場合は分取後熱板上で 10mL 以下まで濃縮、放冷する。

注(17)　装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

備考 4　5.9.2 備考 1 参照。

d)　定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.9.1(6)a)による。

b)　測定

5.9.2(6)b)による。ただし、「原子吸光測定」は「ICP 発光分光分析」と読み替える。

5.10　セレン

5.10.1　水素化物発生原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化セレンを発生させる。これを加熱された石英管に導き、セレンによる原子吸光を波長 196.0nm で測定してセレンを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**塩酸(1+1)**：有害金属測定用または同等品の塩酸を用いて調製する

c)　**テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)**：テトラヒドロほう酸ナトリウム($NaBH_4$)10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

d)　**セレン標準液(1mgSe/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のセレン(1000mgSe/L)を用いる。

e)　**セレン標準液(0.1mgSe/mL)**：d)のセレン標準液(1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

f)　**セレン標準液(1μgSe/mL)**：セレン標準液(0.1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、塩酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

g)　**セレン標準液(0.1μgSe/mL)**：セレン標準液(1μgSe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

5.9.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.9.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：196.0nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b)　**検量線**

セレン標準液(0.1μgSe/mL)0.5～3mL をビーカー100mL に取り、c)③～⑥の操作を行う。別に、水 3mL をビーカー100mL に取り、c)③～⑥の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、セレン量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　試験溶液の適量(1)をビーカー50mL に分取する。

②　塩酸(1+1)20mL を加え、90～100℃で約 10 分間加熱する。

③　放冷した後、全量フラスコ 25mL に移し入れ、水を標線まで加える。

⑤　水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、試料溶液、塩酸(1～6mol/L)(2)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)(2)を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量(2)で連続的に装置内に導入し、水素化セレンを発生させる。

⑥　発生した水素化セレンと廃液を分離した後、水素化セレンを含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 196.0nm の指示値を読む。

⑦　空試験として、5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑥の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。

注(1)　検量線の濃度範囲内となるように取る。試験溶液中のセレン量が少なく、試験溶液を 5mL 以上分取する必要がある場合は分取後熱板上で 5mL 以下まで濃縮し、放冷する。

注(2)　装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

備考 1　セレンの水素化物発生法は、銅、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムなどの遷移金属によって発生効率が影響される。また、アンチモン、ひ素などの水素化物を形成する元素によっても発生効率が低下する。塩酸はセレンをⅥ価からⅣ価に還元するために用いられるが、一般に、塩酸濃度を高くすると遷移金属による干渉が低減することが多い。

なお、未知試料のように共存物質の影響が不明な場合は、未知試料に一定量の測定対象元素を添加したときに得られる指示値の増加分と、同量の測定元素を含む検量線用標準液の指示値とを比較することによって、干渉の大きさを知ることができる。共存物質による干渉がある場合は、標準添加法を適用すると真度が向上するが、干渉が大きい場合は、水素化物発生法は適用できない。

d)　定量及び計算

検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.9.1(6)a)による。

b)　**測定**

5.10.2　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、セレンと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、セレンの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてひ素を定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**内標準液**(3)

　①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

　②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　**セレン標準液(1mgSe/mL)**：5.10.1(2)d による。

e)　**セレン標準液(1μgSe/mL)**：5.10.1(2)e)のセレン標準液(0.1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

f)　**混合標準液[(1μgAs、1μgSe)/mL]**(4)：5.9.3(2)e)による。

g)　**混合標準液[(50ngAs、50ngSe)/mL]**(4)：5.9.3(2)f)による。

注(3)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(4)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～b)による。

(4)　前処理操作

5.9.1.(4)または 5.1.1(4)b)圧力容器法（参考法）により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：セレン(82, 77, 78)、ロジウム(103) 、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

セレン標準液(1µgAs/mL)(5)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、セレンの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(5)　ひ素と同時に定量する場合は、混合標準液[(1µgAs、1µgSe)/mL]または混合標準液[(50ngAs、50ngSe)/mL]を段階的に取り、内部標準液としてロジウム(1µg/mL)及びレニウム(1µg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(6)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、セレンとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(7)を読み取り、セレンの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってセレンとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たセレンとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(6)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(7)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 2　5.1.3 備考 1 参照。

備考 3　セレンの測定では、例えば、質量数 77 で多原子イオン $^{40}Ar^{37}Cl$, $^{36}Ar^{40}ArH$ 及び $^{40}Ca^{37}Cl$、質量数 78 で $^{38}Ar^{40}Ar$, $^{40}Ca^{37}Cl$ 及び同重体イオン ^{78}Kr、質量数 82 で多原子イオン $^{40}Ar^{40}ArH_2$, $^{34}S^{16}O^{16}O^{16}O$, $H^{81}Br$ 及び同重体イオン ^{82}Kr 等のスペクトル干渉が起こり得る。コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。また、Ar_2イオンのスペクトル干渉についてはアルゴンの同位体比 ^{38}Ar, ^{40}Ar, ^{36}Ar 及びセレンの同位体比（^{78}Se、^{76}Se）が一定であることを利用した以下の補正式を用いるとよい。質量数 78（$^{38}Ar^{40}Ar$, ^{78}Se）及び質量数 76（$^{36}Ar^{40}Ar$, ^{76}Se）を測定する。

$$^{78}Se = 1.000 \times {}^{78}M - 0.1869 \times {}^{76}M$$

ここで、^{78}Se はセレンの補正指示値、M は各質量数の指示値

d)　定量及び計算

検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.9.1(6)a)または 5.1.1(6)b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.10.3　水素化物発生 ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えてセレン化水素を発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、セレンによる発光を波長 196.026nm で測定してセレンを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　塩酸(1+1)：有害金属測定用または同等品の塩酸を用いて調製する 1

c)　テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：5.10.1(2)c)による。

e)　セレン標準液(0.1μgSe/mL)：5.10.1(2)g)による。

(3)　器具及び装置

5.9.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.9.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に

設定する。

測定波長：セレン（196.026nm(I)）
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

セレン標準液(0.1µgSe/mL)0.5～3mL をビーカー100mL に取り、c)②～⑤の操作を行う。別に、水 3mL をビーカー100mL に取り、c)②～⑤の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、セレン量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量(9)をビーカー50mL に分取する。
② 塩酸(1+1)20mL を加え、90～100℃で約 10 分間加熱する。
③ 放冷した後、全量フラスコ 25mL に移し入れ、水を標線まで加える。
④ 水素化物発生装置と ICP 発光分光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら②の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)(10)及び塩酸(1～6mol/L)(10)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入(10)し、水素化セレンを発生させる。
⑤ 水素化セレンを試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 196.026nm の発光強度を測定する。
⑥ 空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑤の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(9)　検量線の濃度範囲内となるように取る。試験溶液中のセレン量が少なく、試験溶液を 5mL 以上分取する必要がある場合は分取後熱板上で 5mL 以下まで濃縮し、放冷する。

注(10)　装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

備考 4　5.10.1 備考 1 参照。

d)　定量及び計算

検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.9.1(6)a)による。

b)　測定

5.10.1(6)b)による。ただし、「原子吸光測定」は「ICP 発光分光分析」と読み替える。

5.11　アンチモン

5.11.1　水素化物発生原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化アンチモンを発生させる。これを加熱された石英管に導き、アンチモンによる原子吸光を波長 217.6nm で測定してアンチモンを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**塩酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**硫酸(1+10)**：有害金属測定用または同等品の硫酸を用いて調製する

d)　**チオ尿素溶液(0.1mol/L)**：JIS K 8635 に規定するチオ尿素 0.76g を水に溶かして 100mL とする。

e)　**テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)**：テトラヒドロほう酸ナトリウム($NaBH_4$)10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

f)　**アンチモン標準液(1mgSb/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のアンチモン(1000mg/L)を用いる。

g)　**アンチモン標準液(0.1mgSb/mL)**：f)のアンチモン標準液(1mgSb/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硫酸(1+10)を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のアンチモン(100mg/L)を用いる。

h)　**アンチモン標準液(1μgSb/mL)**：アンチモン標準液(0.1mgSb/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硫酸(1+10)を標線まで加える。

i)　**アンチモン標準液(0.1μgSb/mL)**：アンチモン標準液(1μgSb/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硫酸(1+10)を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

5.9.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料(1)の適量(1～5g 程度)をビーカー200mL に 0.01g の桁まではかり取る。

②　塩酸 20mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で穏やかに加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする(2)。

③　液量が約 10mL になったら、いったんビーカーを熱板から下ろし、塩酸 10mL を加えて再び加熱する。塩酸を添加して加熱するこの操作を褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返す。

④　水約 50mL を加えて穏やかに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種Bでろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を水で洗浄する。ろ液及び洗液を合わせて室温まで冷却し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(1)　Ⅱ3.2 の風乾試料を用いてもよい。また、風乾試料を用いる場合で、5.11.2 及び 5.11.3 での測定に供する場合は 0.1～5g（1g 未満は 0.001g まで、1g 以上は 0.01g まで）はかり取る。

注(2)　分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で浮かしておく。

(5)　測定

a)　測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：217.6nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b)　検量線

アンチモン標準液(0.1μgSb/mL)0.5～5mL を反応容器または全量フラスコ 25mL に取り、塩酸 5mL、チオ尿素溶液(0.1mol/L)3mL 加え、水を加えて 25mL とし、c)②～③の操作を行う。別に、水 5mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値を補正し、アンチモンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量(4)を全量フラスコ 25mL に取り、塩酸 5mL、チオ尿素溶液(0.1mol/L)3mL 加え、水を標線まで加える。

② 水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、試料溶液、塩酸(1～6mol/L)(3)（及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)(3)を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量(3)で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。

③ 発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 217.6nm の指示値を読む。

④ 空試験として、5.11.1(4)②～④の操作を行ったものについて、①～③の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(3)　装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

注(4)　検量線の濃度範囲内となるように取る。

d)　定量及び計算

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりのアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

湿試料　　Ⅱ3.1で調製した湿試料（Ⅱ3.2の風乾試料を用いてもよい）

↓

はかり取り　　1～5g（0.01gまで）（Ⅱ3.2の風乾試料を用いてⅡ5.11.2またはⅡ5.11.3で測定する場合0.1～5g程度（1g未満0.001gまで、1g以上0.01gまで））ビーカー200mL

← 塩酸20mL

加熱・濃縮　　熱板100～150℃程度　時計皿でふた　液量が約半分になるまで加熱し、放冷

※塩酸10mL

放冷　　※塩酸10mLを加えて再度加熱（褐色ガスの発生がほとんどなくなるまでこの操作を繰り返す）

← 水50mL

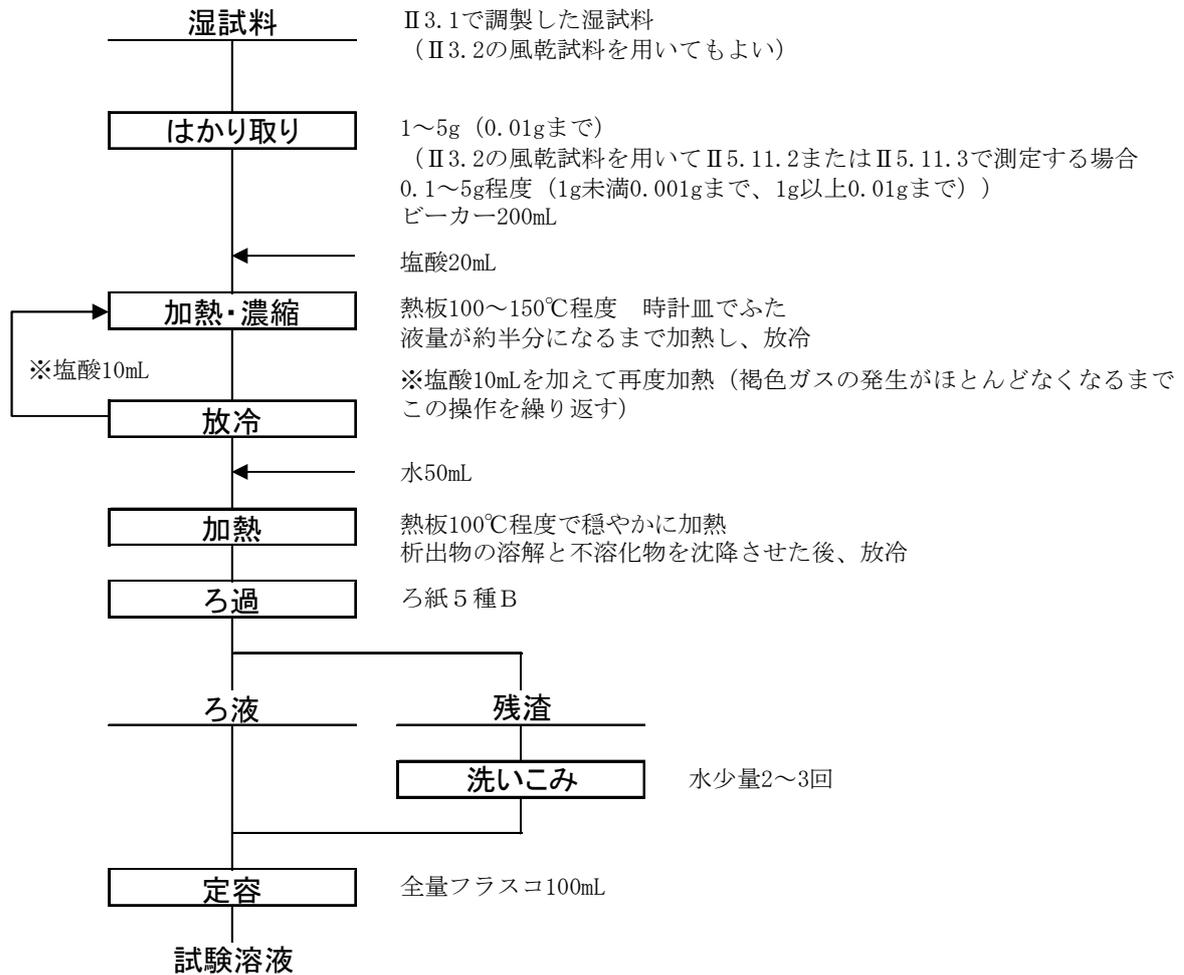
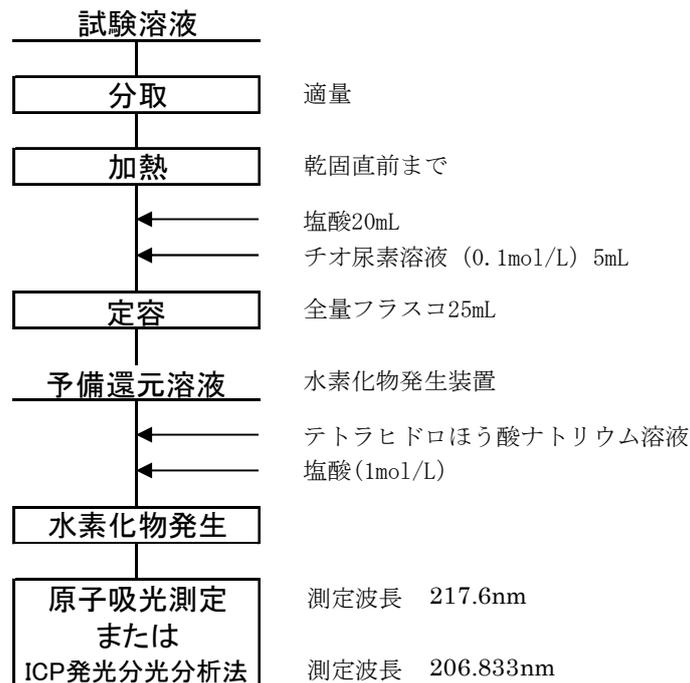
加熱　　熱板100℃程度で穏やかに加熱　析出物の溶解と不溶化物を沈降させた後、放冷

ろ過　　ろ紙５種Ｂ

ろ液 ／ 残渣

残渣 → 洗いこみ　　水少量2～3回

定容　　全量フラスコ100mL

試験溶液

b)　測定

5.11.2　ICP質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、アンチモンと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、アンチモンの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてアンチモンを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557に規定するA3の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**内標準液**(5)

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　**アンチモン標準液(1μgSb/mL)**：5.11.1(2)h)による。

注(5)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～b)による。

(4)　前処理操作

5.11.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

ICP質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：アンチモン(121，123)、ロジウム(103)、レニウム（185）
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補助ガス流量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低3質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　**検量線**

アンチモン標準液(1μgSb/mL)0.1～10mLを全量フラスコ100mLに段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各1mL加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液についてc)②の操作を行う。別に、水10mLを用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、アンチモンの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　**試料の測定**

①　前処理した試験溶液の適量(6)を全量フラスコ100mLに取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各5mL加え、酸濃度が1mol/Lとなるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラ

ズマ中に噴霧して、アンチモンとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(7)を読み取り、アンチモンの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.11.1(4)②～④の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってアンチモンとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たアンチモンとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(6)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(7)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

備考 2　アンチモンの測定では、例えば、質量数 121 で多原子イオン $^{86}Sr^{35}Cl$、質量数 123 で多原子イオン $^{86}Sr^{37}Cl$ 及び $^{88}Sr^{37}Cl$ 等のスペクトル干渉が起こり得る。コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d)　定量及び計算

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.11.1(6)a)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.11.3　水素化物発生 ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化アンチモンを発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、アンチモンによる発光を波長 206.833nm で測定してアンチモンを定量する。

(2)　試薬

- **a)　水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- **b)　塩酸**：有害金属測定用または同等品
- **c)　チオ尿素溶液(0.1mol/L)**：5.11.1(2)d)による。
- **d)　テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)**：5.11.1(2)e)による。
- **e)　アンチモン標準液(0.1μgSb/mL)**：5.11.1(2)i)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

JIS K 0116 に規定する誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置

b)　ガス

アルゴン

c)　水素化物発生装置

水素化物発生装置は、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試料溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる、連続式水素化物発生装置(フローインジェクション式)を用いる。

(4)　前処理操作

5.11.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長：アンチモン(206.833nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

b)　検量線

アンチモン標準液(0.1μgSb/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 50mL に段階的に取り、試料と同じ酸の濃度になるように酸及びチオ尿素溶液(0.1mol/L)を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、c)③～④)③～④の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、アンチモンの量と発光の操作を行う。別に水 5mL を全量フラスコ 50mL に取り、試料と同じ酸の濃度になるように酸及びチオ尿素溶液(0.1mol/L)を加えた後、c 強度との関係を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量を全量フラスコ 50mL に取り、塩酸 10mL 及びチオ尿素溶液(0.1mol/L)6mL を加え、水を標線まで加える。

② 水素化物発生装置と ICP 発光分光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら①の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)及び塩酸(1～6mol/L)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入(9)し、水素化アンチモンを発生させる。

③ 水素化アンチモンを試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 206.833nm の発光強度を測定する。

④ 空試験として、5.11.1(4)②～④の操作を行った空試験溶液について、①～④の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(9)　装置によって試料、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の濃度や流量は異なる。

d)　定量及び計算

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりのアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.11.1(6)a)による。

b)　測定

5.11.1(6)b)による。ただし、「原子吸光測定」を「ICP 発光分光分析」と読み替える。

5.12　クロム
5.12.1　クロム（酸抽出）
5.12.1.1　電気加熱原子吸光法
(1)　測定方法の概要
試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、クロムにおける原子吸光を波長 357.9nm で測定してクロム（酸抽出）を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬
a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　クロム標準液(1mgCr/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のクロム(1000mgCr/L)を用いる。

d)　クロム標準液(0.1mgCr/mL)：e)のクロム標準液(1mgCr/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のクロム(100mgCr/L)を用いる。

e)　クロム標準液(1μgCr/mL)：クロム標準液(0.1mgCr/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

f)　クロム標準液(0.1μgCr/mL)：クロム標準液(1μgCr/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置
5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作
5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定
a)　測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：500～800℃、30～40 秒

原子化：2500～2700℃、3～6 秒

測定波長：357.9nm

b)　標準添加法による測定

①　試験溶液の適量(1)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、クロム標準液(0.1μgCr/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(1)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(2)。

②　この溶液の一定量(10～50μL)(1)(3)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(4)して、波長 357.9nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(5)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(2)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(3)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(4)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(5)　引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

d)　定量及び計算

クロムの添加量と指示値との関係線を作成し、クロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.12.1.2　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてクロム（酸抽出）を定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品。

c)　内標準液(5)

　① **ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

　② **レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　クロム標準液(1μgCr/mL)：5.12.1.1(2)g)による。

e)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL](6)：5.1.3(2)e)による。

f)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL](6)：5.1.3(2)f)による。

注(5)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(6)　標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：クロム(50，52，53)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

クロム標準液(1μgCr/mL)(8)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、クロムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(8)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(9)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 5mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、クロムとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(10)を読み取り、クロムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってクロムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たクロムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(9)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(10)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

備考 2　クロムの測定では、例えば、質量数 50 で多原子イオン $^{36}Ar^{14}N$、$^{34}S^{16}O$、質量数 52 で多原子イオン $^{40}Ar^{12}C$、$^{36}Ar^{16}O$、$^{36}S^{16}O$、$^{35}Cl^{16}OH$、質量数 53 で多原子イオン $^{37}Cl^{16}O$、$^{36}Ar^{16}OH$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d)　定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.12.1.3　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準元素の発光強度を測定してクロム（酸抽出）を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　インジウム溶液(50μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d)　クロム標準液(10μgCr/mL)：5.12.1.1(2)f)のクロム標準液(0.1mgCr/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長[11]：クロム（205.552nm(II)，206.149nm(II)，267.716nm(II)）、
インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(11)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

クロム標準液(10μgCr/mL)0.1～20mL[12]を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、クロムの濃度とクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(12)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験試料の適量[13]を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、クロムとインジウムの発光強度を測定し、クロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(13)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。
備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.12.2　総クロム（全分解）

5.12.2.1　アルカリ融解－吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料をアルカリ融解により前処理した後、ジフェニルカルバジドを加えて生成する錯体の吸光度を測定して総クロムを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硫酸(1+2)**：水 2 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加えて調製する。

c)　**ふっ化水素酸**：原子吸光分析用または同等品

d)　**炭酸ナトリウム**：JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム

e)　**硝酸ナトリウム**：JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム

f)　**過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)**：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3g を水に溶かして 100mL とする。

g)　**尿素溶液(200g/L)**：JIS K 8731 に規定する尿素 20g を水に溶かして 100mL とする。

h)　**亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)**：JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウム 2g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する。

i)　**ジフェニルカルバジト溶液(10g/L)**：JIS K 8488 に規定する 1,5－ジフェニルカルボノヒドラジド（ジフェニルカルバジド）0.5g をアセトン 25mL に溶かして、水を加えて 50mL とする。冷暗所に保存する。保存期間は、約 1 週間である。

j)　**クロム標準液(10μgCr/mL)**：5.12.1.3(2)d)による。

(3)　器具及び装置

a)　**分光光度計**：JIS K 0115 に規定する分光光度計

(4)　前処理操作

①　Ⅱ3.3 の乾燥試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1.0g を 0.001g の桁まで磁製るつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ 550℃で 2 時間灰化する(1)。

②　るつぼの内容物を白金るつぼ（内容量 20～30mL）に移し入れる。

③　これに硫酸(1+2)数滴とふっ化水素酸(2)20mL を加え、ドラフト内において熱板上で硫酸白煙が発生し始めるまで加熱する。

④　放冷した後、ふっ化水素酸 5mL を加え、硫酸白煙の発生がほとんどなくなるまで加熱する。

⑤　引き続き白金るつぼを直火で徐々に温度を上げ、硫酸白煙が発生しなくなるまで加熱し、放冷する。

⑥　白金るつぼに炭酸ナトリウム 5g 及び硝酸ナトリウム 0.3g を加えてよく混合する。ふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約 900℃で時々るつぼをゆり動かして、内容物をよく混ぜ合わせ、約 20 分間加熱する。

⑦　放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物(3)をビーカー200mL に移し入れる。

⑧　ビーカーを水浴上で加温してクロム酸塩を浸出する。これをろ紙 5 種 B を用いてろ過(4)し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する(5)。

⑨　ろ液と洗液を合わせ、硫酸(1+2)を加えて中和する。これを加熱濃縮(6)して液量を減らす。冷却後、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

⑩　別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて③～⑨の操作(7)を行い、空試験溶液とする。

注(1)　分析試料の灰化操作は、試料中の有機物の灰化を目的としたもので、本操作により、アルカリ融解に際し、有機物分解による激しい反応によって生ずる融解物の損失を防ぐとともに白金るつぼの損傷を避けることができる。

注(2)　灰化の終わった試料についてのふっ化水素酸処理及び融解操作は、けい酸の揮散除去により、後に行う融解反応の促進をはかるものである。硫酸白煙を発生させる際の加熱は、突沸させないよう注意し、熱板の温度に配慮して行う。

注(3)　アルカリ融解物を温水を用いて白金るつぼから取り出すのが困難な場合は、白金るつぼとふたを温水約 50mL を加えたビーカー200mL に入れ、⑧の操作を行う。ろ過に先立ちるつぼとふたは水洗して取り出しておく。洗液はビーカーに加える。

注(4)　鉄を除くろ過操作に長時間をかけると、クロムが 3 価に還元され、水酸化鉄の沈殿に吸着されるため負の誤差の原因となる。これを防ぐためアルカリ融解物の温浸液が温かい状態（70～80℃）でろ過するのがよい。

注(5)　不溶解物中にクロム分が残存する恐れのあるときには、不溶解物をろ紙ごと乾燥した後再灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

注(6)　液量が 100mL を超える場合には濃縮操作が必要であるが、ろ液と洗液を合わせても 80mL 以下であれば、この操作を行う必要はない。

注(7)　このとき⑥の加熱融解は、るつぼの内容物が融解状態となったところまででよい。

(5)　測定

a)　測定条件

測定波長：540nm

b)　検量線

クロム標準液(10µgCr/mL)1.5～25mL をビーカー100mL に段階的に取り、水で約 25mL とし、硫酸(1+2)2mL を加え、数分間煮沸した後冷却する。全量フラスコ 50mL に洗い移し、水を標線まで加える。この溶液から 20mL をビーカー100mL に取り、c)②～⑥の操作を行う。別に、水 25mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値を補正し、クロム量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量（Cr として 0.015～0.25mg を含む）をビーカー100mL に取り、これに硫酸全量が 2～3mL(8)になるように硫酸(1+2)6～9mL を加える。数分間煮沸した後冷却し、全量フラスコ 50mL に洗い移し、水を標線まで加える。この溶液から 20mL をビーカー100mL に分取する。

② ビーカーに過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を液の色が赤紫色になるまで滴加し、さらに 2～3 滴を加え、穏やかに数分間煮沸してクロムを完全に酸化する。（加熱時に液の赤紫色が消えそうになったら、過マンガン酸カリウムを滴加し、常時、液の色を赤紫色に保つ。）

③ 室温まで冷却した後、尿素溶液(200g/L)10mL を加え、激しくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)を液の赤紫色が消えるまで 1 滴ずつ加える(9)。

④ 少量の水で全量フラスコ 50mL に移し入れ、過剰の亜硝酸と尿素の反応による泡が消えるまで振り混ぜる。

⑤ 液温を 20℃以下に冷却した後、ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)3mL を加えて直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え、さらに振り混ぜて発色させる。

⑥ 室温で 10 分間静置後(10)、この溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

⑦ 5.12.2.1(4)⑩の空試験液を用いて試験溶液と同様に①～⑥の操作を行って吸光度を求め、

⑥の吸光度を補正する。

注(8)　ジフェニルカルバジドによるクロム（Ⅵ）の発色時に硫酸の添加が多すぎないように注意する。

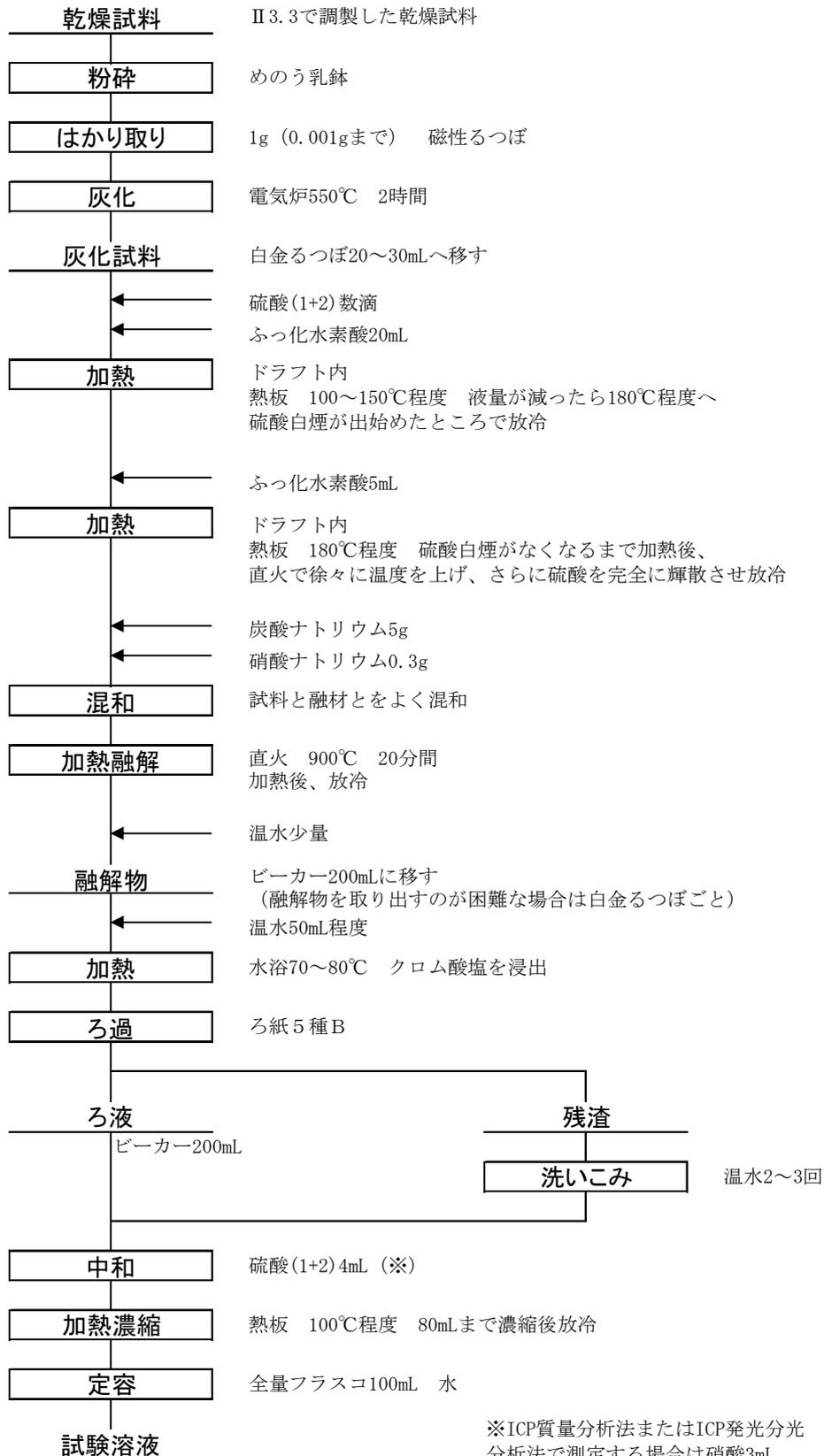
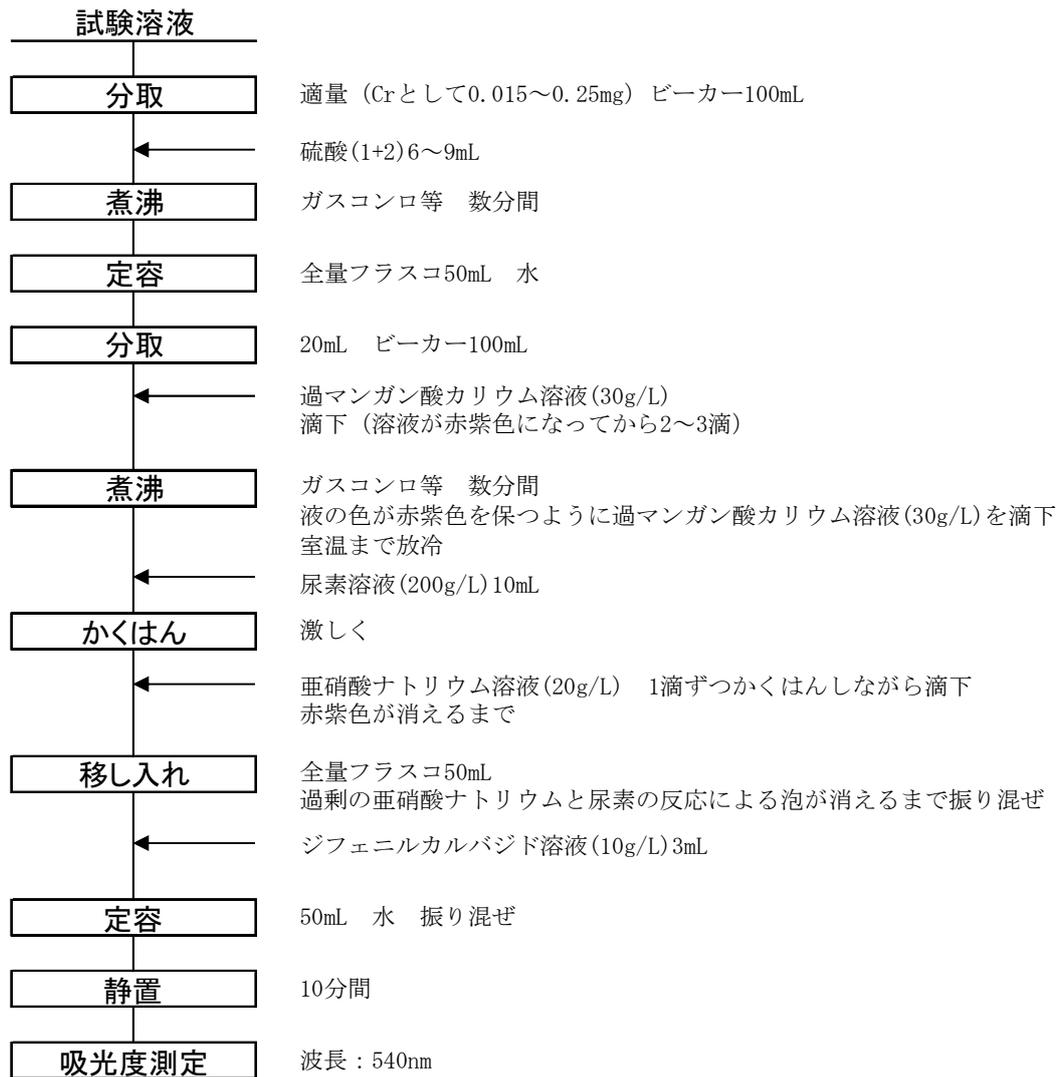
注(9)　亜硝酸ナトリウムによる過マンガン酸カリウムの分解に際して、クロム（Ⅵ）が還元され負の誤差の原因となることがある。必ずよくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)を滴加する。

注(10)　ジフェニルカルバジドによるクロムの定量に影響する妨害元素としてバナジウム等があるが、呈色後 10 分間の静置により、その影響はなくなる。

d)　定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

b)　**測定**

5.12.2.2　ICP質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準元素のそれぞれの質量/荷電数における指示値を測定し、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めて総クロムを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557に規定するA3の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**硝酸ナトリウム**：JIS K 8562に規定する硝酸ナトリウム

d)　**内標準液**(11)

　①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

　②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

e)　**クロム標準液(1μgCr/mL)**：5.12.1.1(2)g)による。

注(11)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～b)による。

(4)　前処理操作

5.12.2.1(4)による。ただし、5.12.2.1(4)⑨において硫酸(1+2)4mL に代えて硝酸 3mL を加えたものを試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

5.12.1.2(5)a)による。

b)　検量線

クロム標準液(1μgCr/mL)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、硝酸ナトリウムを加え(12)、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、クロムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(12)　硝酸ナトリウムは測定する試料と同じナトリウム濃度となるように加える。（5.12.2.1(4)により調製された試料溶液を仮に原液で測定する場合のナトリウム濃度は 2.3g/100mL であり、硝酸ナトリウムでは 8.3g/100mL 相当となる。）

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(13)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、クロムとロジウムあるいはレニウムの質量/荷電数における指示値(14)を読み取り、クロムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.12.2.1(4)⑩の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってクロムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たクロムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(13)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が非常に高いため（アルカリ融解操作で加えるナトリウムが約 23g/L、試料由来で最大 10g/L 程度；計 33g/L 程度を含む）、100mL に定容後 1g/L 以下になるよう十分に希釈して取る。

注(14)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

備考 2　5.12.1.2 備考 2 参照。

d)　定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.12.2.1(6)a)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.12.2.3　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準元素の発光強度を測定して総クロムを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2)　試薬

- **a)　水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- **b)　硝酸**：有害金属測定用または同等品
- **c)　過塩素酸**：有害金属測定用または同等品
- **d)　硝酸ナトリウム**：JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム
- **e)　インジウム溶液(50μgIn/mL)**：5.1.4(2)d)による。
- **f)　クロム標準液(10μgCr/mL)**：5.12.1.3(2)d)による。
- **g)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe 、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]**：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

a)　ICP 発光分光分析装置

JIS K 0116 に規定する誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析装置で波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能なもの。

b)　ガス

アルゴン

(4)　前処理操作

5.12.2.1(4)による。ただし、5.12.2.1(4)⑨において硫酸(1+2)4mL に代えて硝酸 3mL を加えたものを試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

5.12.1.3(5)による。

b)　検量線

クロム標準液(10μgCr/mL)0.2～40mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、硝酸ナト

リウム(15)を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、クロムの濃度とクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(15)　硝酸ナトリウムは測定する試料と同じナトリウム濃度となるように加える。（5.12.2.1(4)により調製された試料溶液を仮に原液で測定する場合のナトリウム濃度は 2.3g/100mL であり、硝酸ナトリウムでは 8.3g/100mL 相当となる。）

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量(16)を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、クロムとインジウムの発光強度を測定しクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。

③　空試験として、5.12.2.1(4)a)⑩の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(16)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が非常に高いため（アルカリ融解操作で加えるナトリウムが約 23g/L、試料由来で最大 10g/L 程度；計 33g/L 程度を含む）十分に希釈して取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。
備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.12.2.1(6)a)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.12.3　六価クロム（吸光光度法）

(1)　測定方法の概要

試料中の六価クロムを水に溶出させ、この試験溶液にジフェニルカルバジドを加えて生成する錯体の吸光度を測定して六価クロムを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b)　**硫酸（1+1）**：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加えて調製する

c)　**エタノール(95)**：JIS K 8951 に規定するもの。

d)　**ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)**：5.12.2.1i)による。

e)　**クロム標準液(10μgCr/mL)**：5.12.1.3(2)d)による。

(3)　器具及び装置

a)　**分光光度計**：JIS K 0115 に規定する分光光度計

(4)　試験溶液の調製

①　混合液に含まれる乾燥固形分と混合液の重量体積比が 3/100 になり、かつ混合液量が 500mL 以上になるようにⅡ3.1 の湿試料を取り、水を加えて混合液を調製し、室温において 4 時間連続して振り混ぜる。

②　30 分静置した後、ろ紙 5 種 B を用いてろ過を行い、これを試験溶液とする。

(5)　測定

a)　**測定条件**

測定波長：540nm

b)　**検量線**

クロム標準液(10μgCr/mL)1.5～25mL を全量フラスコ 50mL にとり、c)①の試料と同量の硫酸(1+1)を加えて振り混ぜた後、液温を 20℃以下に冷却し、c)②～③の操作を行う。別に、水 25mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た吸光度を補正し、クロム量と吸光度との関係線を作成する。

c)　**試料の測定**

①　試験溶液の適量（Cr(Ⅵ)として 0.015～0.25mg を含む）を全量フラスコ 50mL に取り、硫酸(1+1)0.5～0.6mL を加えて振り混ぜた後、液温を 20℃以下に冷却する。

②　これにジフェニルカルバジド溶液(10g/L)0.5mL を加え、直ちに振り混ぜ、水を加え、さらに振り混ぜて発色させる。

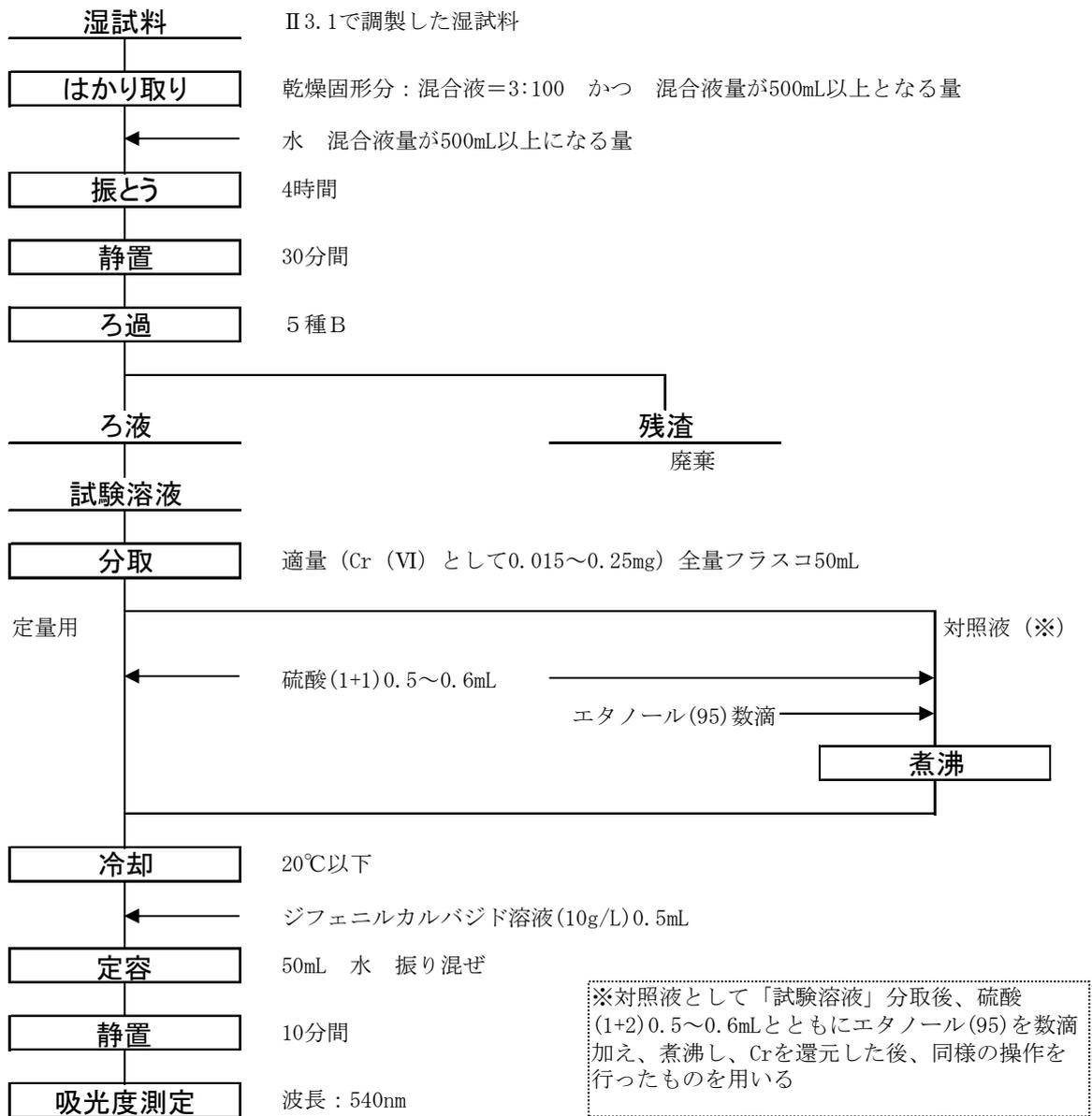
③　室温で 10 分間静置後、この溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し、④の液を対照液として波長 540nm 付近の吸光度を測定する。

④　別にビーカー100mL に①で分取したのと同量の試験溶液を取り、硫酸(1+2)0.5～0.6mL を加え、エタノール(95)数滴を加え煮沸してクロム酸を還元し、放冷する。冷却後、全量フラスコ 50mL に入れ、これにジフェニルカルバジド溶液(10g/L)0.5mL を加え、水を標線まで加えて振り混ぜ、10 分間静置する。

d)　**定量及び計算**

検量線からクロム(Ⅵ)の量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr(Ⅵ)/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

湿試料
Ⅱ3.1で調製した湿試料
はかり取り
乾燥固形分：混合液＝3:100　かつ　混合液量が500mL以上となる量
水　混合液量が500mL以上になる量
振とう
4時間
静置
30分間
ろ過
５種Ｂ
ろ液
残渣
廃棄
試験溶液
分取
適量（Cr（Ⅵ）として0.015～0.25mg）全量フラスコ50mL
定量用
対照液（※）
硫酸(1+1)0.5～0.6mL
エタノール(95)数滴
煮沸
冷却
20℃以下
ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)0.5mL
定容
50mL　水　振り混ぜ
静置
10分間
吸光度測定
波長：540nm
※対照液として「試験溶液」分取後、硫酸(1+2)0.5～0.6mLとともにエタノール(95)を数滴加え、煮沸し、Crを還元した後、同様の操作を行ったものを用いる

5.13　ほう素

5.13.1　炭酸ナトリウム融解－メチレンブルー吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料をアルカリ融解により前処理した後、メチレンブルーを加えて生成するイオン会合体を 1,2-ジクロロエタンで抽出し、その吸光度を測定してほう素を定量する。

(2)　試薬(1)

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水（ただし、石英ガラス又は金属製の蒸留器を用いて調製したもの）または同等品。

b)　**炭酸ナトリウム**：JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム。

c)　**硫酸(1+2)**：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。

d)　**硫酸(3+97)**：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。

e)　**ふっ化水素酸(1+9)**：JIS K 8819 に規定するふっ化水素酸を用いて調製する。

f)　**硫酸銀溶液(0.3g/L)**：JIS K 8965 に規定する硫酸銀 0.15g を水に溶かして 500mL とする。

g)　**メチレンブルー溶液(0.4g/L)**：JIS K 8897 に規定するメチレンブルー（通常は三水和物）0.48g を水に溶かして 100mL とする。この溶液 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。

h)　**1,2-ジクロロエタン**：JIS K 8465 に規定するもの。

i)　**ほう素標準液(1mgB/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなほう素(1000mgB/L)を用いる。

j)　**ほう素標準液(0.1mgB/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなほう素(1000mgB/L)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。

k)　**ほう素標準液(1μgB/mL)**：ほう素標準液(0.1mgB/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

l)　**ほう素標準液(0.1μgB/mL)**：ほう素標準液(1μgB/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(1)　試薬は全てポリエチレン製の容器に保存すること

(3)　器具及び装置

a)　**分光光度計**：JIS K 0115 に規定する分光光度計

b)　**器具（全量フラスコ、試験管、分液ロート、ピペット、ビーカー等）**：ほう硅酸ガラス以外のほう素を含まない材質（例えば、石英ガラス、ソーダ石灰ガラス、またはポリエチレンや四フッ化エチレン等の合成樹脂）のもの。

(4)　前処理操作

①　Ⅱ3.3 の乾燥試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1.0g を 0.01g の桁まで磁製るつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ 550℃で 2 時間灰化する(2)。

②　るつぼの内容物を白金るつぼ（内容量 20～30mL）に移し入れる。

③　白金るつぼに炭酸ナトリウム 5g を加えよく混合する。ふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約 900℃で時々るつぼをゆり動かして内容物をよく混ぜ合わせ、約 20 分間加熱融解する。

④　放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物(3)をビーカー200mL に移し入れる。

⑤　ビーカーを水浴上で加温してほう素を浸出する。これをろ紙 5 種 B を用いてろ過し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する(4)。

⑥　ろ液と洗液を合わせ、約 50mL になるまで加熱(5)し、硫酸(1+2)4mL を加えて一夜放置し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液(6)とする。

⑦　別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて③～⑥の操作(7)を行い空試験液とする。

注(2)　分析試料の灰化操作は、試料中の有機物の灰化を目的としたもので、本操作により、アルカリ融解に際し、有機物分解による激しい反応によって生ずる融解物の損失を防ぐとともに白金るつぼの損傷を避けることができる。

注(3)　アルカリ融解物を温水を用いて白金るつぼから取り出すのが困難な場合は、白金るつぼとふたを温水約 50mL を加えたビーカー200mL に入れ、h)の操作を行う。ろ過に先立ちるつぼとふたは水洗して取り出しておく。洗液はビーカーに加える。

注(4)　不溶解物中にほう素分が残存する恐れのあるときには、不溶解物をろ紙ごと乾燥した後、再度灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

注(5)　液量が 100mL を越える場合には濃縮操作が必要であるが、ろ液と洗液を合わせても 80mL 以下であれば、この操作を行う必要はない。

注(6)　試験溶液が中性でない場合、硫酸(3+97)または水酸化ナトリウム溶液(40g/L)で中和する。

注(7)　このとき⑥の加熱融解は、るつぼの内容物が融解状態となったところまででよい。

(5)　測定

a)　測定条件

測定波長：660 nm

b)　検量線

ほう素標準液(0.1μgB/mL)1～10mL を分液ロート 50mL に段階的にとり、c)①～⑤の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た吸光度を補正し、ほう素の量と吸光度の関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　試験溶液の適量を分液ロートにとり、水で 15mL とし、硫酸(3+97)3mL とふっ化水素酸(1+9)3 mL とを加えて振り混ぜ、約 1 時間放置する。

②　メチレンブルー溶液(0.4 g/L)3 mL を加えて振り混ぜる。

③　1,2-ジクロロエタン 10mL を加え、約 1 分間激しく振り混ぜて、ほう素のイオン会合体を抽出する(8)。

④　1,2-ジクロロエタン層を別の分液ロートに移し、硫酸銀溶液(0.3g/L)5mL を加えて約 1 分間振り混ぜ、1,2-ジクロロエタン層を洗い、放置する。

⑤　1,2-ジクロロエタン層の一部を吸収セルに入れ、1,2-ジクロロエタンを対照液として波長 660nm 付近の吸光度を測定する。

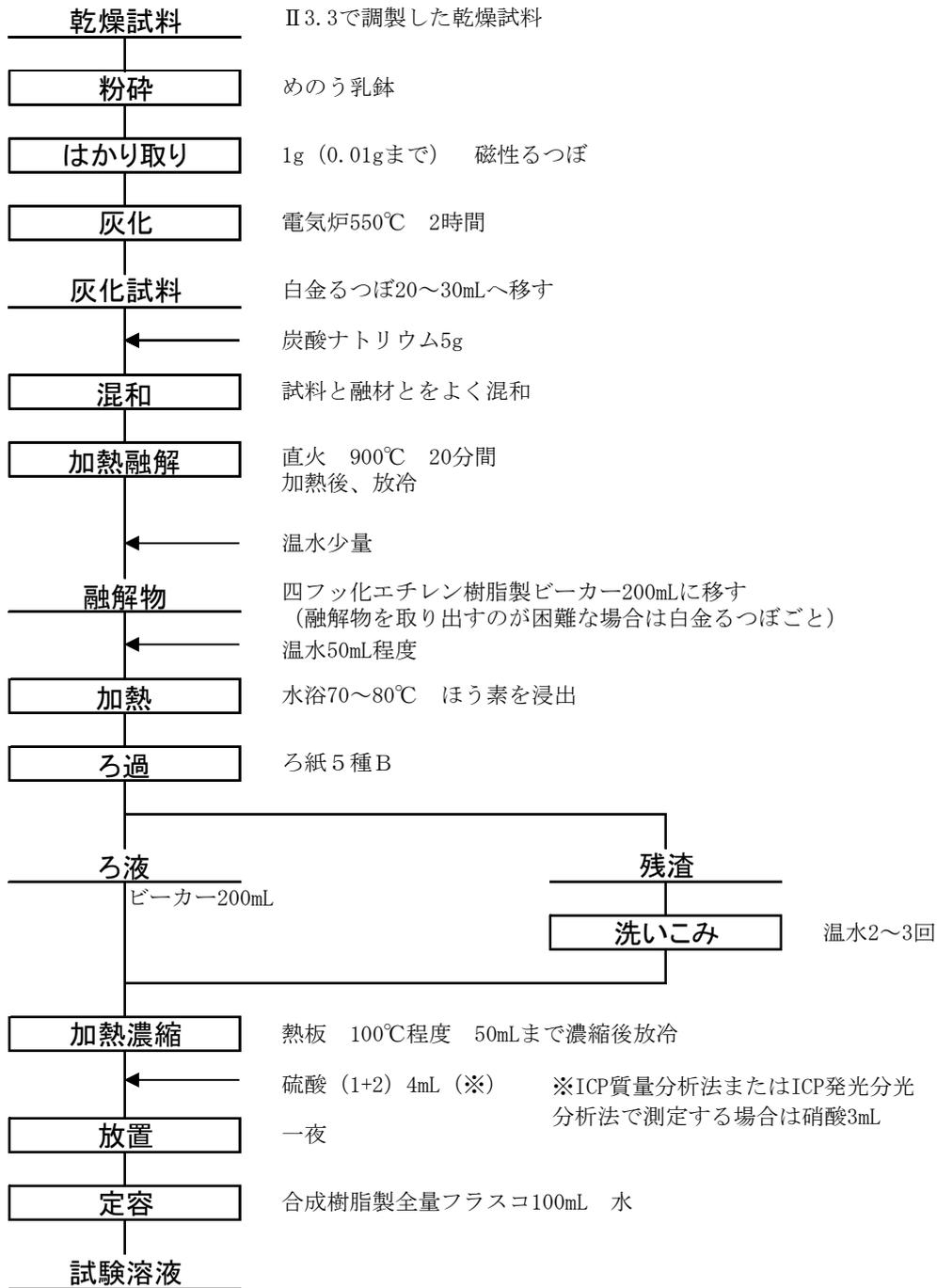
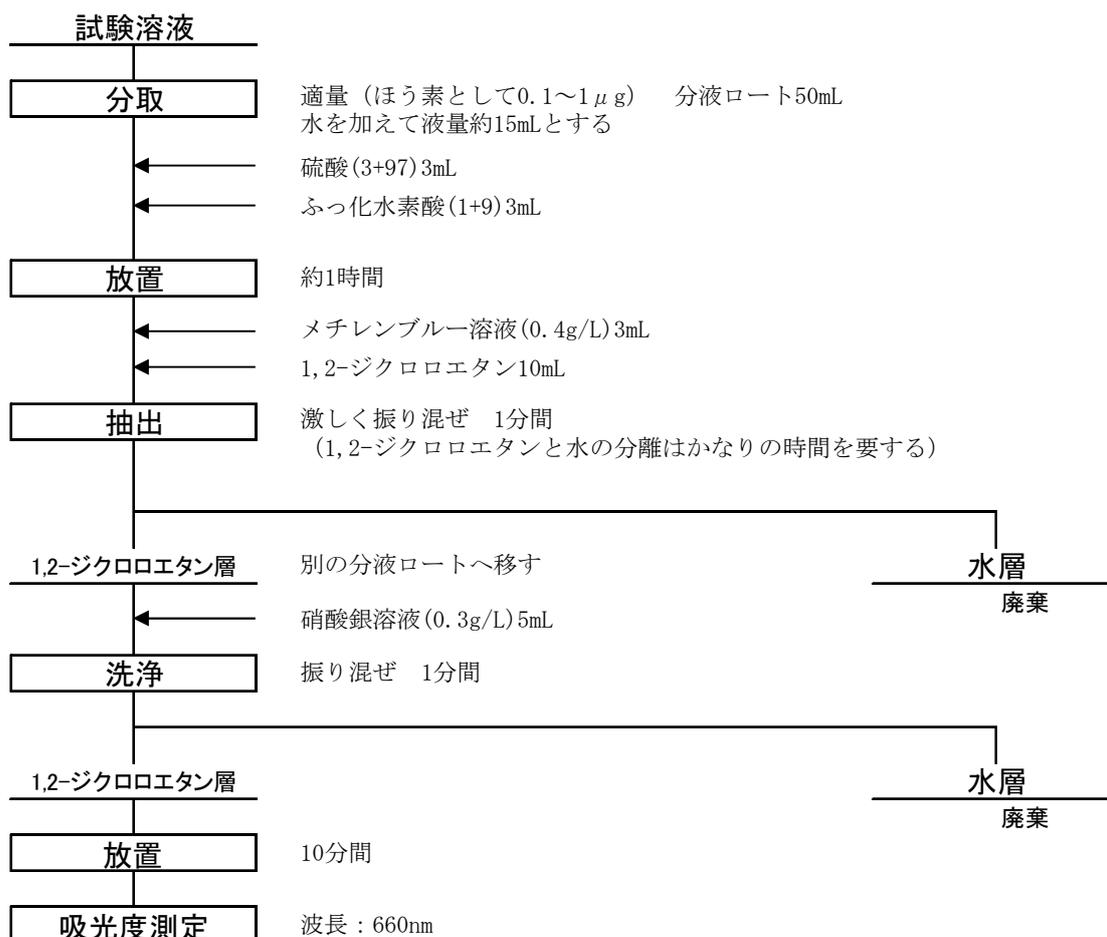
⑥　空試験として空試験液 15mL をとり、①～⑤の操作を行って試料について得た吸光度を補正する。

注(8)　1,2-ジクロロエタン層と水層とが分かれるには、かなりの時間を要する。

d)　定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　分解操作

b)　**測定**

5.13.2　ICP質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ほう素と内標準元素のそれぞれの質量/荷電数における指示値を測定し、ほう素の指示値と内標準元素の指示値との比を求めてほう素を定量する。

(2)　試薬[9]

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水（ただし、石英ガラス又は金属製の蒸留器を用いて調製したもの）または同等品。

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品。

c)　**内標準液**

①　**ベリリウム標準液(1μgBe/mL)**[10]：5.15.1(2)e)による。

②　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

③　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

d)　**硝酸ナトリウム**：JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム

e)　**ほう素標準液(0.1mgB/mL)**：5.13.1(2)j)による。

f)　**ほう素標準液(2.5μgB/mL)**：ほう素標準液(0.1mgB/mL)2.5mL を全量フラスコ 100mL にと

り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(9)　試薬は全てポリエチレン製の容器に保存すること

注(10)　内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。試料中のベリリウム濃度がほう素濃度に対して十分低いことを事前に確認した上で、内標準元素としてベリリウムを用いる。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)及び 5.13.1(3)b)による。

(4)　前処理操作

5.13.1(4)による。ただし、5.13.1(4)⑥において硫酸(1+2)4mL に代えて硝酸 3mL を加えたものを試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：ほう素(10，11)、ベリリウム(9)、ロジウム(103)、レニウム(187)
高周波電力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：15L/min
補助ガス流量：1.0L/min
キャリヤーガス流量：1.1L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

ほう素標準液(2.5μg/mL)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ベリリウム溶液(1μgBe/mL)、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、硝酸ナトリウムを加え(11)、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ほう素の量に対するほう素の指示値とベリリウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(11)　硝酸ナトリウムは測定する試料と同じナトリウム濃度となるように加える。（5.13.1(4)により調製された試料溶液を仮に原液で測定する場合のナトリウム濃度は 2.2g/100mL であり、硝酸ナトリウムでは 8.1g/100mL 相当となる。）

c)　試料の測定

① 前処理した試料溶液の適量(12)を全量フラスコ 100mL にとり、ベリリウム溶液(1μgBe/mL)、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ほう素とベリリウム(13)の質量/荷電数における指示値(14)を読み取り、ほう素の指示値とベリリウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液につ

いて、①～②の操作を行ってほう素とベリリウムの指示値との比を求め、試料について得たほう素とベリリウムとの比を補正する。

注(12)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が非常に高いため（アルカリ融解操作で加えるナトリウムが約 22g/L、試料由来で最大 10g/L 程度；計 32g/L 程度を含む）1g/L 以下になるよう十分に希釈して取る。
注(13)　試料中のベリリウム濃度がほう素濃度に対して十分に低くない場合はベリリウムに代えてロジウムまたはレニウムの指示値を用いる。
注(14)　目的元素の質量/荷電数におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

d)　定量及び計算
検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート
a)　試験溶液、測定溶液の調製
5.13.1(6)a)による。
b)　測定
5.1.3(6)b)による。ただし全量フラスコについては四フッ化エチレン等合成樹脂製のものを用いる。

5.13.3　ICP 発光分光分析法
(1)　測定方法の概要
試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ほう素と内標準元素の発光強度を測定してほう素を定量する。

(2)　試薬(15)
a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
b)　硝酸：有害金属測定用または同等品
c)　インジウム溶液(50μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。
d)　硝酸ナトリウム：JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム
e)　ほう素標準液(0.1mgB/mL)：5.13.1(2)h)による
f)　ほう素標準液(20μgB/mL)：5.13.1(2)i)のほう素標準液(0.1mgB/mL)50mL を全量フラスコ 250mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(15)　試薬はポリエチレン瓶に保存する。

(3)　器具及び装置
5.1.4(3)a)～b)及び 5.13.1(3)b)による。

(4)　前処理操作

5.13.1(4)による。ただし、5.13.1(4)⑥において硫酸(1+2)4mL に代えて硝酸 3mL を加えたものを試験溶液とする。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(16)：ほう素（208.959nm(I)，249.773nm(I)，249.678nm(I)）、
　インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(16)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

ほう素標準液(20μgCr/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、硝酸ナトリウム(17)を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たほう素の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、ほう素の濃度とほう素の発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(17)　硝酸ナトリウムは測定する試料と同じナトリウム濃度に調製する。5.13.1(4)により調製された試料溶液を仮に希釈なしで測定する場合、試料溶液中のナトリウム濃度は 2.2g/100mL であり、標準液に加える硝酸ナトリウム量は 100mL あたり 8.1g となる。

c)　試料の測定

① 前処理した試験試料の適量(18)を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ほう素の発光強度とインジウムの発光強度を測定しほう素の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。

③ 空試験として、5.13.1(4)⑦の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってほう素の発光強度とを求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(18)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が非常に高いため（アルカリ融解操作で加えるナトリウムが約 22g/L、試料由来で最大 10g/L 程度；計 32g/L 程度を含む）十分に希釈して取る。

備考 3　5.1.4 備考 3 参照。

備考 4　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.13.1(6)a)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。ただし全量フラスコについては四フッ化エチレン等合成樹脂製のものを用いる。

5.14　水銀
5.14.1　総水銀
5.14.1.1　硝酸－過マンガン酸カリウム還流分解法
(1)　測定方法の概要

還流冷却器付分解フラスコを用い、硝酸と過マンガン酸カリウムにより前処理を行う方法で、試料中に有機物や硫化物などの多い試料に適用する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：JIS K 8541 に規定する硝酸で水銀の含有量が 0.1μg/L 以下のもの

c)　**硫酸(1+1)**：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加えて調製する。ただし、硫酸は水銀の含有量が 1μg/L 以下の硫酸を用いる。

d)　**過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)**：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム(1)15g を水に溶かしてガラスろ過器でろ過した後、水で 500mL とする。着色ガラスびんに保存する。

e)　**尿素溶液(100g/L)**：JIS K 8731 に規定する尿素 50g を水に溶かして 500mL とする。

f)　**塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200g/L)**：JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 20g を水に溶かして 100mL とする。この溶液の水銀の含有量は 1μg/L 以下とする。市販の水銀測定用塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を使用してもよい。

g)　**塩化すず（Ⅱ）溶液**：JIS K 8136 に規定する塩化すず（Ⅱ）二水和物 10g に硫酸(1+20)60mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。放冷後、水を加えて 100mL にする。この溶液の水銀の含有量は 1μg/L 以下とする。精製の必要がある場合には、JIS K 1107 に規定する高純度窒素２級を通気する。1 週間以上経過したものは使用しない。

h)　**水銀標準液(1mgHg/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな水銀標準液(1000mgHg/L)を用いる。

i)　**水銀標準液(10μgHg/mL)**：水銀標準液(1mgHg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL 取り、硝酸(1+1)5mL を加え、水を標線まで加える。さらにこの溶液の 10mL を全量フラスコ 100mL 取り、硝酸(1+1)5mL を加え、水を標線まで加える。ほうけい酸ガラスびんに保存する。1 ヵ月以上経過したものは使用しない。）

j)　**水銀標準液(0.1μgHg/mL)**：水銀標準液(10μgHg/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)10mL を加えた後、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(1)　原子吸光分析用試薬など、水銀含有量の少ないものを用いる。

(3)　器具及び装置

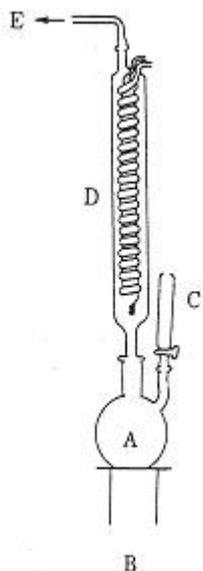
a)　**還流冷却器付分解フラスコ**（例を図Ⅱ5.14-1 に示す）

b)　**原子吸光分析装置または水銀用原子吸光分析装置**

JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置または水銀専用原子吸光分析装置。

c)　**水銀還元気化装置**(2)

原子吸光分析装置と併用する。

d)　**水銀中空陰極ランプまたは水銀ランプ**

A：フラスコ
B：ガスバーナー
C：ロート
D：還流冷却器
E：ドラフト

図Ⅱ5.14-1　還元冷却付分解フラスコ（一例）

注(2)　還元容器、吸収セル、空気ポンプ、流量計、乾燥管及び連結管から構成される。密閉循環方式（構成例は JIS K 0102 図 66.1 参照）や開放送気方式（構成例は JIS K 0102 図 66.2 参照）がある。なお、各構成部分の例は、次のとおりである。

還元容器：ガラスびん（または三角フラスコ）300～350mL（250mL の位置に印を付けておく）

吸収セル：長さ 100～300mm 程度の石英ガラス製のものまたはガラス製、プラスチック製（水銀蒸気を吸着しないもの）で、両端に石英ガラス窓を付けたもの。

空気ポンプ：0.5～3L/min の送気能力をもつダイアフラムポンプまたは同じ性能をもつ空気ポンプ。水銀蒸気に接する部分が金属製の場合はコロジオンなどを塗布しておく。

流量計：0.5～5L/min の流量が測定できるもの。

乾燥管：乾燥塔またはＵ字管、JIS K 8228 に規定する過塩素酸マグネシウム（乾燥用)、JIS K 8124 に規定する塩化カルシウム（乾燥用）などを充てんしておくか、またはコールドトラップで代用してもよい。吸収セルの部分に小形電球を点灯するなどして吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約 10℃高くなるようにしておけば、乾燥管を用いなくてもよい。

連結管：軟質塩化ビニル管

(4)　前処理操作

① Ⅱ3.1 の湿試料約 10g を 0.1g の桁まではかり取り、これを還流冷却器付分解フラスコに入れ、硝酸(1+1)50mL を加え加熱し、穏やかに煮沸して有機物を分解する。

② 室温まで冷却して過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)20mL を加え、1 時間加熱を続ける。もしこの間に過マンガン酸カリウムの色が消える場合は、室温まで冷却した後過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)10mL を追加して、再び加熱する。

③ この操作を過マンガン酸カリウムの赤紫色が約 10 分間残るまで繰り返す(3)。

④ 液温を約 40℃とし、尿素溶液(10g/L)10mL を加え溶液を振り混ぜながら、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(20g/L)を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。

⑤ これをガラス繊維またはガラス繊維ろ紙でろ過し、全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

⑥ 出来るだけ速やかに、(5)の測定を行う。

注(3)　⑤の試験溶液について直ちに(5)の測定が行えない場合は、この状態で放冷し、保存する。

(5)　測定

a)　測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：253.7nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b)　検量線の作成

水銀標準液(0.1μgHg/mL)1～20mL を還元容器に段階的に取り、硫酸(1+1)10mL と水を加えて約 250mL とした後、通気回路を組み立て、c)②～④の操作を行う。

別に還元容器に硫酸(1+1)10mL を取り、水を加えて 250mL とした後、同じ操作を行って、水銀標準液について得た指示値を補正し、水銀(Hg)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

c)　試料の測定

① 試験溶液の適量（Hg として 0.1～2μg を含む量）を還元容器に取り、これに硫酸(1+1) 10mL と水を加え約 250mL とした後、通気回路を組み立てる。

② 手早く塩化すず（Ⅱ）溶液 10mL を加え、あらかじめ設定した最適流量(4)で空気ポンプを作動し、空気を循環(5)させる。

③ 波長 253.7nm の指示値(6)を読む。

④ バイパスコック(7)を回して、指示値が元に戻るまで通気を続ける。

⑤ 空試験として(4)①～⑥のうち①の試料のはかり取りを除く操作、及び①～④の操作について試験溶液と同様に行って指示値(6)を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

注(4)　最適流量は装置によって異なるので、あらかじめ最適条件を求めておく。

注(5)　開放送気方式の場合は、還元容器の通気管にコックを付け、塩化すず（Ⅱ）溶液添加後、約 2 分間激しく振り混ぜた後、装置に連結し、ポンプの作動と同時にコックを開く。最適送気速度はあらかじめ求めておくが、通常は 1～1.5L/min である。

注(6)　吸光度またはその比例値。開放送気方式の場合はピーク高さまたはピーク面積を測定する。

注(7)　過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を含む硫酸(1+1)を入れたガス洗浄びんを通して大気中に放出する。

備考 1.　塩化物イオンを多量に含む試料では、過マンガン酸カリウム処理において塩化物イオンが酸化されて塩素となり、波長 253.7nm の光を吸収して正の誤差を生じる。この場合は、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液（200g/L）を過剰に加え、塩素を十分に還元しておく。還元容器中に存在する塩素は、窒素などの送入によってあらかじめ追い出しておく。

備考 2.　ベンゼン、アセトンなどは 253.7nm の光を吸収して正の誤差を生じる。この種の揮発性有機物を含む試験溶液に対しては、過マンガン酸カリウムによる前処理を行った後、次のいずれかの操作を適用する。

(1)　少量のヘキサンと振り混ぜて揮発性有機物を抽出除去する。

(2)　重水素ランプなどによるバックグラウンド補正を行う。

(3)　水銀中空陰極ランプと重水素ランプを用いて指示値の差を求めておき、次に塩化

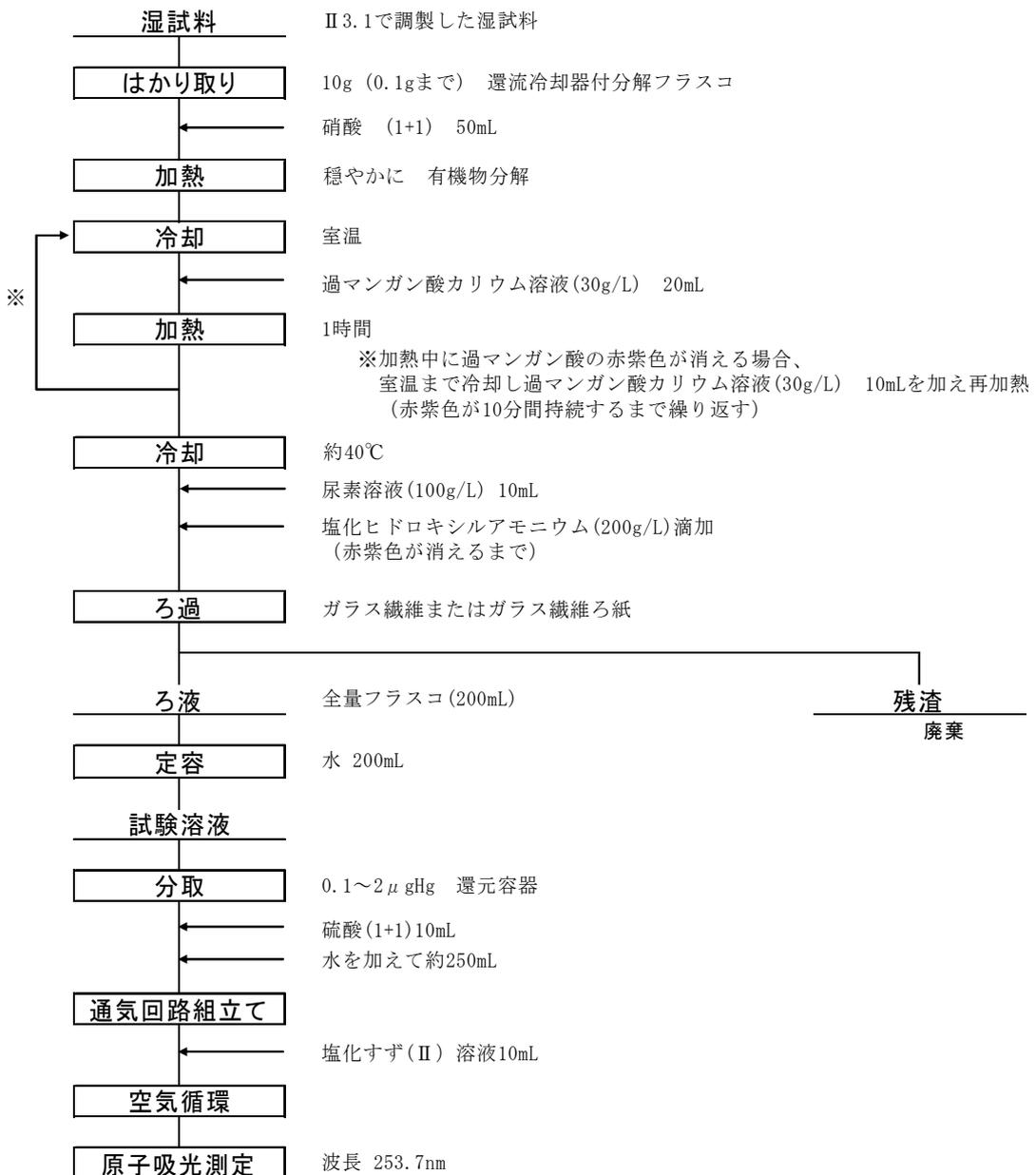
すず（Ⅱ）溶液の添加を省略して同様の測定を行い、両指示値の差として水銀を定量する。

(4)　水銀をジチゾン錯体として抽出分離した後、加熱気化法によって測定する。

d)　定量及び計算

検量線から水銀の量を求め、乾燥試料当たりの水銀の濃度(mg Hg/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　硝酸－過マンガン酸カリウム還流分解法［原子吸光法］

5.14.1.2　硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム分解法

(1)　測定方法の概要

三角フラスコまたはケルダールフラスコを用い、硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウムにより温水浴中で分解処理を行う方法で、試料中の有機物等の分解が容易で、加熱操作中に加えた過マンガン酸カリウムの色が消えない試料に適用する。

(2)　試薬

a)　**ペルオキソ二硫酸カリウム溶液(50g/L)**：JIS K 8253 に規定するペルオキソ二硫酸カリウム 50g を水に溶かして 1L とする(8)。

b)　**その他**：5.14.1.1(2)試薬と同じ。

注(8)　JIS K 8252 に規定するペルオキソ二硫酸アンモニウムを用いてもよい。いずれも溶液中の水銀は 1.0μg/L 以下とする。

(3)　器具及び装置

a)　**分解フラスコ**：三角フラスコ 300mL またはケルダールフラスコ 300mL を用いる。

b)　**その他**：5.14.1.1(3)器具及び装置と同じ。

(4)　前処理操作

①　Ⅱ3.1 の湿試料約 10g を 0.1g の桁まではかり取り、これを分解フラスコに入れ、水を加えて約 50mL とする。

②　分解フラスコを冷水で冷やしながら、硝酸 20mL を少しずつ加え静かに混合した後、硫酸(1+1)20mL を少しずつ加える。

③　フラスコ内の反応が止むまで冷水中で放置した後、過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)20mL を加えて振り混ぜ、室温で約 15 分間放置する。

④　過マンガン酸カリウムの色が消えたときは、溶液の赤紫色が 15 分間持続するまで、過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を少量ずつ加える。

⑤　ペルオキソ二硫酸カリウム溶液(50g/L)10mL を加え、約 95℃以上の水浴中に分解フラスコ溶液部分を浸して 2 時間加熱する(9)。

⑥　以下、5.14.1.1(4)④以後の試験操作と同様に行う。

注(9)　この加熱操作中に過マンガン酸の色が消えた場合は過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を追加してもよい。

(5)　測定

a)　**測定条件**

5.14.1.1(5)a)による。

b)　**検量線**

5.14.1.1(5)b)による。

c)　**試料の測定**

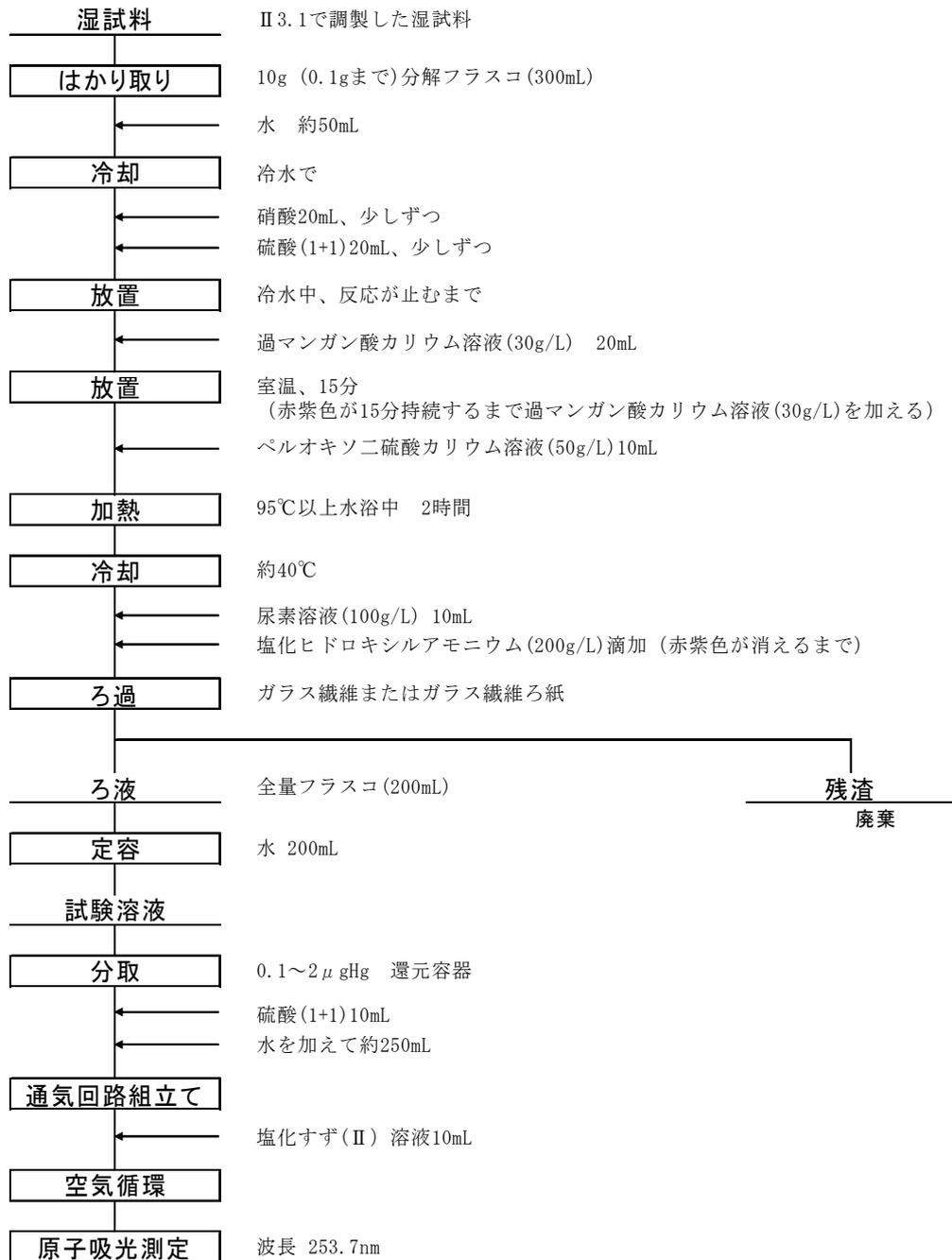
①　5.14.1.1(5)c)①～④と同様に操作を行う。

②　空試験として分解フラスコに水 50mL を入れ(4)b)～f)の操作及び①の操作について試験溶液と同様に行って指示値を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

d)　**定量及び計算**

検量線から水銀の量を求め、乾燥試料当たりの水銀の濃度(mgHg/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム分解法［原子吸光法］

5.14.2　アルキル水銀（Ⅱ）化合物

アルキル水銀（Ⅱ）化合物の定量は、アルキル水銀（Ⅱ）化合物のうち、エチル水銀（Ⅱ）化合物及びメチル水銀（Ⅱ）化合物を対象とし、水銀の量で表示する。定量にはガスクロマトグラフ法を適用する。分析操作上はアルカリ分解－トルエン抽出法が使いやすい。アルカリ処理－ジチゾントルエン抽出法はアルキル水銀（Ⅱ）化合物を効率よく抽出することができる。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

5.14.2.1　アルカリ処理－トルエン抽出法

(1)　測定方法の概要

アルカリ分解後、酸性にしてトルエンで抽出し、中和後 L-システインで逆抽出し、再び酸性にしてトルエンで抽出したものをガスクロマトグラフで測定して定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)：JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 56.11g をエタノールに溶解して全量 1000mL とする。水酸化カリウムを四フッ化エチレン樹脂被覆磁気回転子とマグネチックスターラーを用いて溶解させる。使用時に調製する。

c)　塩酸：JIS K 8180 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。

d)　臭化水素酸：JIS K 8509 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。

e)　塩化銅（Ⅰ）粉末：JIS K 8138 に規定するもの

f)　トルエン：JIS K 8680 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。残留農薬試験用。300mL を約 1mL に濃縮し、その 2～5μL について予期保持時間付近にピークを生じないもの。

g)　塩化ナトリウム溶液(200g/L)：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 200g を水に溶かして 1L とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。

h)　臭化ナトリウム(200g/L)：JIS K 8514 に規定する臭化ナトリウム 200g を水に溶かして 1L とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。

i)　L-システイン酢酸ナトリウム混合溶液：JIS K 8470 に規定する L-システイン塩酸塩一水和物 1g、JIS K 8371 に規定する酢酸ナトリウム三水和物 0.8g 及び JIS K 8987 に規定する硫酸ナトリウム 12.8g を水に溶かして 100mL とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。

j)　塩化エチル水銀標準液(100μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(100μgHg/mL)：クロロエチル水銀（Ⅱ）［塩化エチル水銀（Ⅱ）］13.2mg またはクロロメチル水銀（Ⅱ）［塩化メチル水銀（Ⅱ）］12.5mg を少量のトルエンに溶かし、全量フラスコ 100mL に移し入れ、トルエンを標線まで加える。密栓して冷暗所にて保存する。

k)　塩化エチル水銀標準液(1μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(1μgHg/mL)：塩化エチル水銀標準液(100μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(100μgHg/mL)1mL を全量フラスコ 100mL に取り、トルエンを標線まで加える。密栓して冷暗所にて保存する。

l)　L-システイン－塩酸塩水溶液(0.1g/L)：JIS K 8470 に規定する L-システイン塩酸塩一水和物 5mg を 0.1mol/L NaOH 5mL に溶解する。使用時に調製する。

m)　塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1μg)Hg/mL)：塩化エチル水銀標準液(1μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(1μg

Hg/mL)0.5mL を L-システイン－塩酸塩水溶液(0.1g/L)5mL と 3 分間振り混ぜて、1200rpm で 3 分間遠心分離後、トルエン層は捨てる。冷蔵庫で 1 ヵ月保存できる。

(3)　器具及び装置

a)　**共栓付遠沈管**：容量 50mL のものであって、あらかじめトルエンで洗浄したもの
b)　**振とう機**
c)　**遠心分離機**： 3000rpm で遠心分離可能なもの。定温（約 15℃）に保てる機種が望ましい。
d)　**分液ロート**：50mL、500mL 及び 20～30mL。コックにワセリンなどを塗布しない。
e)　**共栓付試験管**：5～10mL
f)　**マイクロシリンジ**：1～10μL
g)　**ガスクロマトグラフ（GC）**

①　**カラム用管**：ガラス製、内径 3mm、長さ 400～1500mm
②　**カラム充てん剤**：酸洗浄した後、シラン処理(1)を行った粒径 180～250μm の耐火れんが(2)にエステル系固定相液体 5～25%を含浸させたもの。または、これと同等以上の性能をもつもの。
③　**検出器**：電子捕獲検出器またはこれと同等以上の性能をもつもの
④　キャリヤーガス：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 2 級(99.99v/v%以上)、流量 30～80mL/min
⑤　**注入口温度**：140～240℃
⑥　**カラム温度**：130～180℃
⑦　**検出器温度**：140～200℃
⑧　**装置の感度**：上記条件で塩化メチル水銀（または塩化エチル水銀）を水銀(Hg)として 40ng 注入したときの S/N 比が 3 以上とする。

注(1)　ジメチルクロロシランのトルエン溶液(1vol%)中に担体を浸し、水浴上で約 1 時間保った後、乾燥する。この処理をした担体が市販されている。また、あらかじめ担体に 5～10%の臭化カリウムまたは塩化ナトリウム（予期保持時間付近にピークを生じないもの）を含浸させた後、液相を被覆したものを用いると鋭いピークが得られる。

注(2)　珪藻土を主成分とした耐火温度 1100℃のれんが

参考　カラム充てん剤の市販品には、耐火れんがとしてクロモソルブWまたはこれと同等の性能をもつものを担体とし、これにエステル系固定相液体としてこはく酸ジエチレングリコールなどを含浸させたものがある。

(4)　前処理操作

①　Ⅱ3.1 の湿試料約 10g を 0.1g の桁まではかり取り、共栓付遠沈管 50mL に入れ、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)30mL を加えて、30 分間振とうする。その後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。
②　さらに、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L) 20mL を加えて、10 分間振り混ぜ、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収し、抽出液を合わせる。
③　この抽出液に塩酸(1+1)(3)10mL と水 40mL を加え、酸性溶液にして、窒素を 100mL/分で 5 分間通気する。
④　塩化銅粉末 100mg と水 100mL を加え、トルエン 40mL を加え約 5 分間激しく振り混ぜ、静置する。
⑤　上層のトルエン層を分離(4)し、分液ロートに入れる。
⑥　水層に再びトルエン 40mL を加えて約 5 分間激しく振り混ぜ、静置する。(e)と同様に操

作してトルエン層を分離する。

⑦　トルエン層を合わせ、塩化ナトリウム溶液（200g/L)20mL を加え、約 1 分間振り混ぜてトルエン層を洗浄し(5)、静置後、水層を捨てる。

⑧　トルエン層に L-システインー酢酸ナトリウム混合溶液 8mL を加え、約 2 分間激しく振り混ぜ、放置後、水層を分液ロート 50mL に移す。

⑨　水層に塩酸 2mL とトルエン 5mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置後、水層を捨て、トルエン層を共栓試験管に移す(6)。これを試験溶液とする。

注(3)　塩酸(1+1)の代わりに臭化水素酸(1+1)を用いてもよい。その場合は、塩酸、塩化ナトリウムをそれぞれ臭化水素酸、臭化ナトリウムに代える。標準液も臭素化を行う。

注(4)　分離しにくいときは、遠心分離機を用いてもよい。遠沈管はふた付のものを用いる。

注(5)　多量の無機水銀が存在する場合は電子捕獲検出器を用いたとき、メチル水銀の位置に無機水銀によるピークを生じることがあるので、洗浄を繰り返す。またトルエン層に塩酸が残留すると L-システインによるアルキル水銀の逆抽出が不完全になるので、洗液が中性になるまで洗浄を繰り返す。

注(6)　水分が存在するとガスクロマトグラフに注入したとき異常ピークを生じることがあるので、硫酸ナトリウム約 1g を加えて振り混ぜて脱水する。

(5)　測定

a)　ガスクロマトグラフの分析条件の設定

ガスクロマトグラフの分析条件の設定を行う。ガスクロマトグラフの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。キャピラリーカラムも使用できる。

①　パックドカラム

カラム：ガラス製（内径 3mm、長さ 400～1500mm）
担体：クロモソルブ W（180～250µm、シラン処理）
液相：コハク酸ジエチレングリコール（5～25%）
カラム温度：130～180℃
注入口温度：180℃
キャリヤーガス：N_2、30～80mL/min
検出器：電子捕獲検出器（ECD）

②　キャピラリーカラム

使用カラム：アルキレングリコールフタル酸エステルポリマー、内径 0.53mm、長さ 15m、液相膜厚 1.5µm、例えば、HR-Thermon-HG　など（備考 1）
カラム温度：140～160℃
キャリヤーガス：N_2、4.5mL/min
検出器：電子捕獲検出器（ECD）

b)　検量線

湿泥試料の代わりに共栓付遠沈管 50mL に塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1µgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1µgHg/mL)を検出器の感度に応じて段階的に加え、以下、(4)①～⑨の操作を行い、塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）に相当する水銀(Hg)の量と指示値との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　マイクロシリンジを用い、(4)i)で得た試験溶液の一定量をガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。

②　塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）の保持時間(7)に相当する位置のピーク

について、指示値(8)を読み取る(9)。

③　測定の結果得られたピークがエチル水銀化合物またはメチル水銀化合物によるものかを判定するため、測定に使用した試験溶液 1mL を別の共栓付試験管に取り、L-システインー酢酸ナトリウム混合溶液 1mL を加えで約 2 分間激しく振り混ぜ、放置する。

④　上部のトルエン層から、先にガスクロマトグラフに注入したトルエン層と同量のものをマイクロシリンジを用い、ガスクロマトグラフに注入する。この結果、先に得られたピークが消滅した場合には、先のピークはエチル水銀化合物（Ⅱ）またはメチル水銀化合物（Ⅱ）によるものと判定する。

⑤　空試験として水 10mL を取り、(4)①～⑨の操作を行って指示値を読み取り、試験溶液について得た指示値を補正する。

d)　定量及び計算

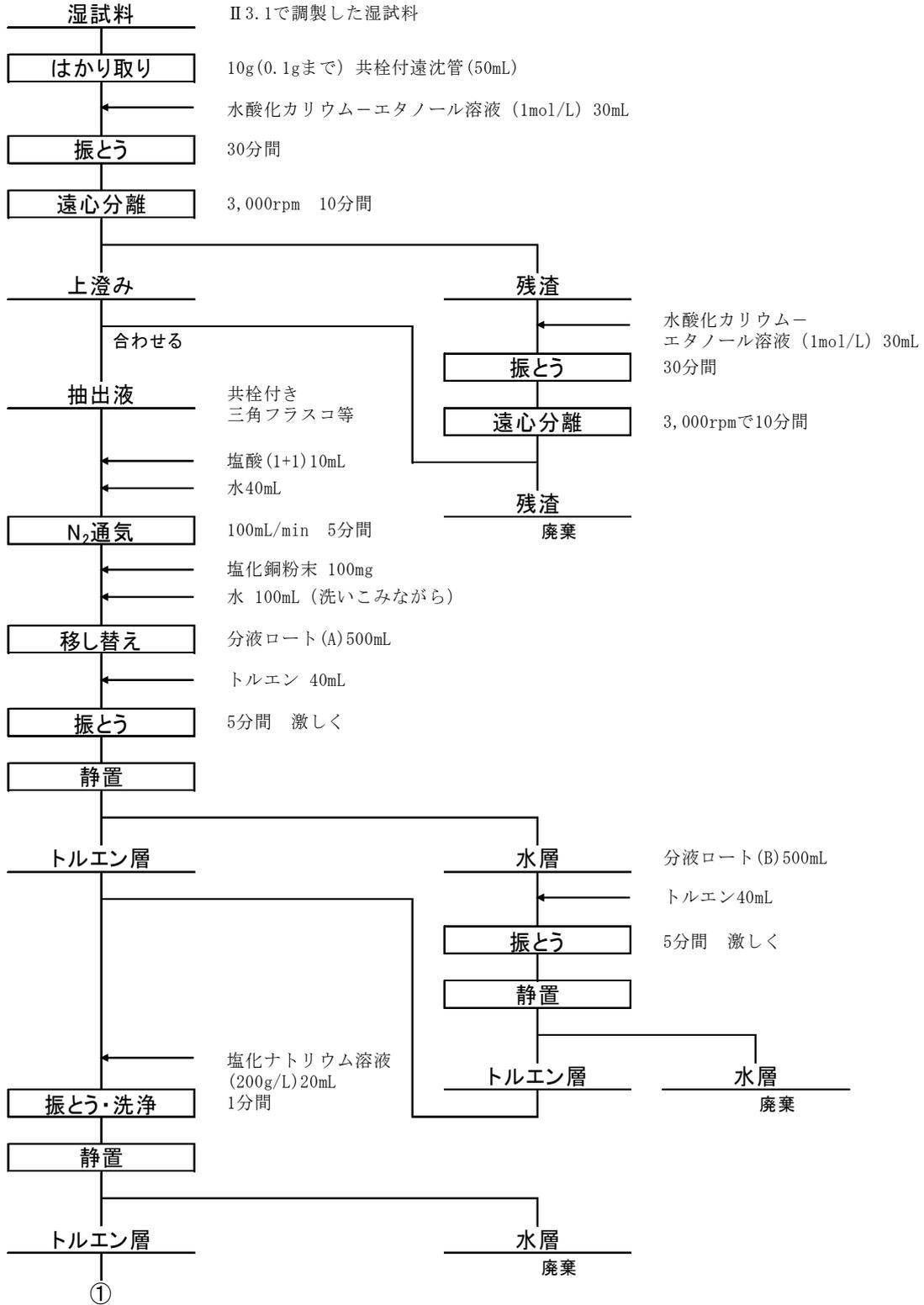
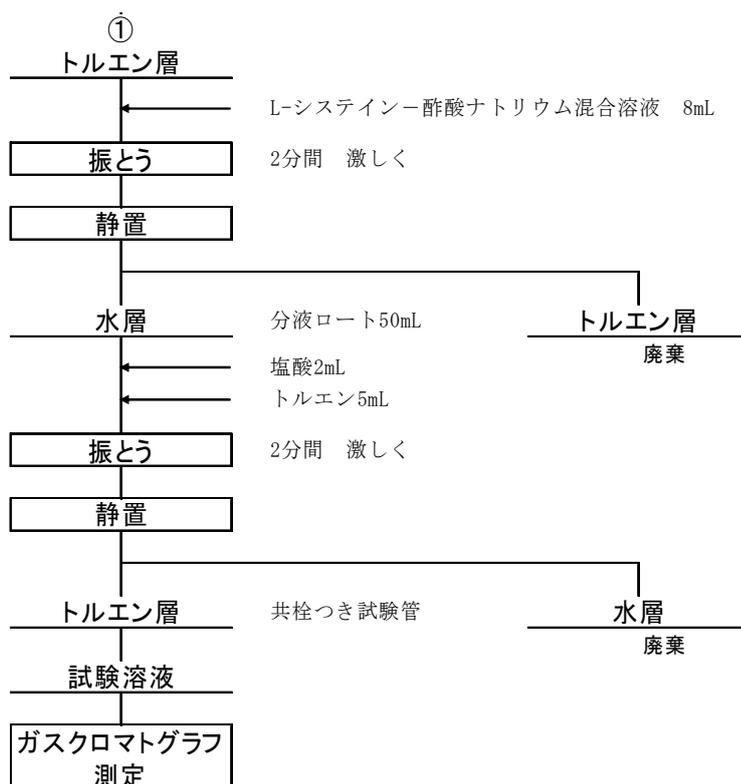
検量線から水銀の量を求め、アルキル水銀（Ⅱ）化合物の濃度を乾燥試料当たりの水銀の濃度(mgHg/kg)として算出する。

注(7)　操作において塩酸を使用するため、エチル水銀（Ⅱ）化合物またはメチル水銀（Ⅱ）化合物は、ガスクロマトグラフ内ではそれぞれ塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）として挙動する。

注(8)　ピーク高さまたはピーク面積

注(9)　測定時に標準液の一定量を注入して検出器の感度の経時変化を補正する。また、ガスクロマトグラフへの注入量と、得られる指示値との関係が直線となる範囲をあらかじめ求めておき、測定される指示値がこの範囲内となるように注入量を調節する。

(6)　分析フローシート

a)　アルカリ処理－トルエン抽出法

b)　アルカリ処理－トルエン抽出法（つづき）

5.14.2.2　アルカリ処理－ジチゾントルエン抽出法

(1)　測定方法の概要

アルカリ分解後、酸性にしてジチゾン－トルエンで抽出し、クリーンアップ・逆抽出の操作後、再びジチゾン－トルエンで抽出し、ガスクロマトグラフで測定して定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)**：5.14.2.1 (2)b)による。

c)　**塩酸**：5.14.2.1 (2)c)による。

d)　**塩化銅（Ⅰ）粉末**：5.14.2.1 (2)e)による。

e)　**トルエン**：5.14.2.1 (2)f)による。

f)　**塩化ナトリウム溶液(200g/L)**：5.14.2.1 (2)g)による。

g)　**L-システイン－酢酸ナトリウム混合溶液**：5.14.2.1 (2)i)による。

h)　**塩化エチル水銀標準液(100μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(100μgHg/mL)**：5.14.2.1(2)j)による。

i)　**塩化エチル水銀標準液(1μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(1μgHg/mL)**：5.14.2.1(2)k)による。

j)　**L-システイン－塩酸塩水溶液(0.1g/L)**：5.14.2.1(2)l)による。

k)　**塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1μg Hg/mL)**：5.14.2.1(2)m)による。

l)　**ジチゾン－トルエン溶液(0.1g/L)**：JIS K 8490 に規定するジチゾン 0.011g をトルエン

100mL に溶かす。ただし、使用前に必要な分を次に示す方法で精製する。試料検体数に必要なジチゾン－トルエン溶液(0.1g/L)の量を計算し、分液ロートに移し入れ、トルエンで洗浄した 0.1mol/LNaOH を半分量になるよう加え振り混ぜ、ジチゾンを水層に移行させる。分離のために 3 分間暗所に保管し、ガラス容器に分液ロートの下層（オレンジ色）の部分を集める。トルエンで洗浄した 1mol/L 塩酸溶液で中和し（オレンジ色→黒緑色）、(2)e)のトルエンを最初に分取したジチゾン－トルエン溶液と同量加えて、ジチゾンをトルエン層に移行させる。暗所にて静置後、水層を捨て、使用するまで密栓して暗所にて保存する。使用時に調製する。

m)　**EDTA･4Na 水溶液(200g/L)**：エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物 40g に水を加えて 200mL とする。冷暗所にて保存し、使用前にトルエンで洗浄する。

n)　**硫化ナトリウム溶液(5mg/L)**：JIS K 8949 に規定する硫化ナトリウム九水和物 0.15g を水 10mL に溶かす(この水溶液の保存期間は 1 カ月間)。使用直前にトルエンで洗浄し、その 100μL にトルエンで洗浄した 0.1mol/L NaOH 50mL とエタノール 50mL を加える。

o)　**フロリジルカートリッジカラム**：内径 8mm×高さ 200mm 程度のカラムにクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウム［フロリジル 60－100mesh（130℃で 2～3 時間活性化させ、デシケーター内で保存)］0.5g、無水硫酸ナトリウム（500℃で 2～3 時間焼いてデシケーター内で保存）0.5g の順に充てんしたもの。または同等品

p)　**WALPOLE's BUFFER**：1mol/L CH_3COONa 200mL、水を 600mL、1mol/L HCl 約 200mL を混ぜて pH3 に調節する。冷暗所にて保存し、使用直前にトルエンで洗浄する。

q)　**ヒドロキシルアミン塩酸塩溶液(200g/L)**：ヒドロキシルアミン塩酸塩 20g を水に溶かし、全量 100mL としたもの。使用直前にトルエンで洗浄する。

(3)　器具及び装置

a)　**共栓付遠沈管**：5.14.2.1(3)a)による。

b)　**振とう機**

c)　**遠心分離機**：5.14.2.1(3)c)による。

d)　**分液ロート**：5.14.2.1(3)d)による。

e)　**共栓付試験管**：5.14.2.1(3)e)による。

f)　**マイクロシリンジ**：5.14.2.1(3)f)による。

g)　**ガスクロマトグラフ**：5.14.2.1(3)g)による。充てん剤の注入口側に数 cm 程度塩化ナトリウムを積層させておくか、注入口のインサートに少量の塩化ナトリウムを入れておく。

(4)　前処理操作

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料約 0.2～0.5g を 0.001g の桁まではかり取り、共栓付遠沈管 50mL に入れ、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)10mL を加え、ガラス棒で撹拌分散させ、さらに超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、10 分間振とう抽出する。

②　1mol/L 塩酸（使用前にトルエンで洗浄したもの）を 10mL を加え、マグネチックスターラーで撹拌しながら、窒素ガスを 100mL/min で 5 分間通気する。

200g/L EDTA－4Na 水溶液 2mL、200g/L ヒドロキシルアミン塩酸塩 2mL の順に加え、5 分間振り混ぜる。

③　精製した 0.1g/L ジチゾン－トルエン溶液 5mL で 3 分間振り混ぜ、2500rpm で 3 分間遠心分離する。

④　有機溶媒層を 4mL 以上分取し、フロリジルカラムを通過させ、溶出液を円錐型共栓付遠沈管に受ける。

⑤　1mol/L NaOH 3mL（使用前にトルエンで洗浄したもの）を加え、3 分間振り混ぜ、1200rpm で 3 分間遠心分離後、過剰のジチゾンが移行した下層（アルカリを加えることに

よって過剰のジチゾンがグリーンからオレンジ色に変化する）を吸引で捨てる。この操作をもう１度繰り返す。この操作においてジチゾンはできるだけ丹念に除去する。

⑥　トルエン層 3mL を 10mL 遠沈管に正確に分取し、硫化ナトリウム溶液(5mg/L)2mL で 3 分間振とうし、アルキル水銀を水層に逆抽出する。1200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で上層(有機溶媒層)を捨てる。

⑦　水層にトルエン 2mL を加え、3 分間振り混ぜ、1200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で上層(有機溶媒層)を捨てる。

⑧　1mol/L HCl を 3～5 滴ほど加えて、わずかに酸性にし（別に、硫化ナトリウム溶液 2mL に 0.1g/L ジチゾン－トルエン溶液を指示薬として加え、これに 1mol/L 塩酸を滴加して必要な塩酸の量を確認しておく）、窒素ガスを 50mL/min で 3 分間通気させながらかき混ぜ、Walpole's Buffer(pH3.00)を 2mL と精製した 0.1g/L ジチゾン－トルエン溶液 0.2～1.0mL、通常 0.5mL を加え、3 分間振り混ぜ、1200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で下層を捨てる。

⑨　1mol/L NaOH 3mL を加え、3 分間振とうし、1200rpm で 3 分間遠心分離後、下層（アルカリを加えることによって過剰のジチゾンがグリーンからオレンジ色に変化する）を吸引で捨てる。この時、洗浄後のアルカリはできるだけ丹念に取り除くことが重要である。試験管の内壁に付着したアルカリもできるだけ除去するために、いったん静置後、アルカリ層を吸引除去して遠心分離を行い、再びアルカリを吸引除去するなどの操作をするとよい。

⑩　1mol/L HCl を 2 滴加えて酸性にし、塩酸を分離させるために遠心分離を行い、上層の有機溶媒層を試験溶液とする。

(5)　測定

a)　ガスクロマトグラフの分析条件の設定

5.14.2.1(5)a)による。

b)　検量線

湿泥試料の代わりに共栓付遠沈管 50mL に塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1μgHg/mL)を検出器の感度に応じて段階的に加え、以下、(4)①～⑩の操作を行い、塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）に相当する水銀(Hg)の量と指示値との関係線を作成する。

c)　試料の測定

①　マイクロシリンジを用い、(4)⑩で得た試験溶液の一定量をガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。

②　塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）の保持時間(1)に相当する位置のピークについて、指示値(2)を読み取る(3)。

③　測定の結果得られたピークがエチル水銀化合物またはメチル水銀化合物によるものかを判定するため、測定に使用した試験溶液 1mL を別の共栓試験管に取り、L-システイン－酢酸ナトリウム混合溶液 1mL を加えで約 2 分間激しく振り混ぜ、放置する。

④　上部のトルエン層から、先にガスクロマトグラフに注入したトルエン層と同量のものをマイクロシリンジを用い、ガスクロマトグラフに注入する。この結果、先に得られたピークが消滅した場合には、先のピークはエチル水銀化合物（Ⅱ）またはメチル水銀化合物（Ⅱ）によるものと判定する。

⑤　空試験として水 2mL を取り、(4)①～⑩の操作を行って指示値を読み取り、試験溶液について得た指示値を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から水銀の量を求め、アルキル水銀（Ⅱ）化合物の濃度を乾燥試料当たりの水銀の濃度

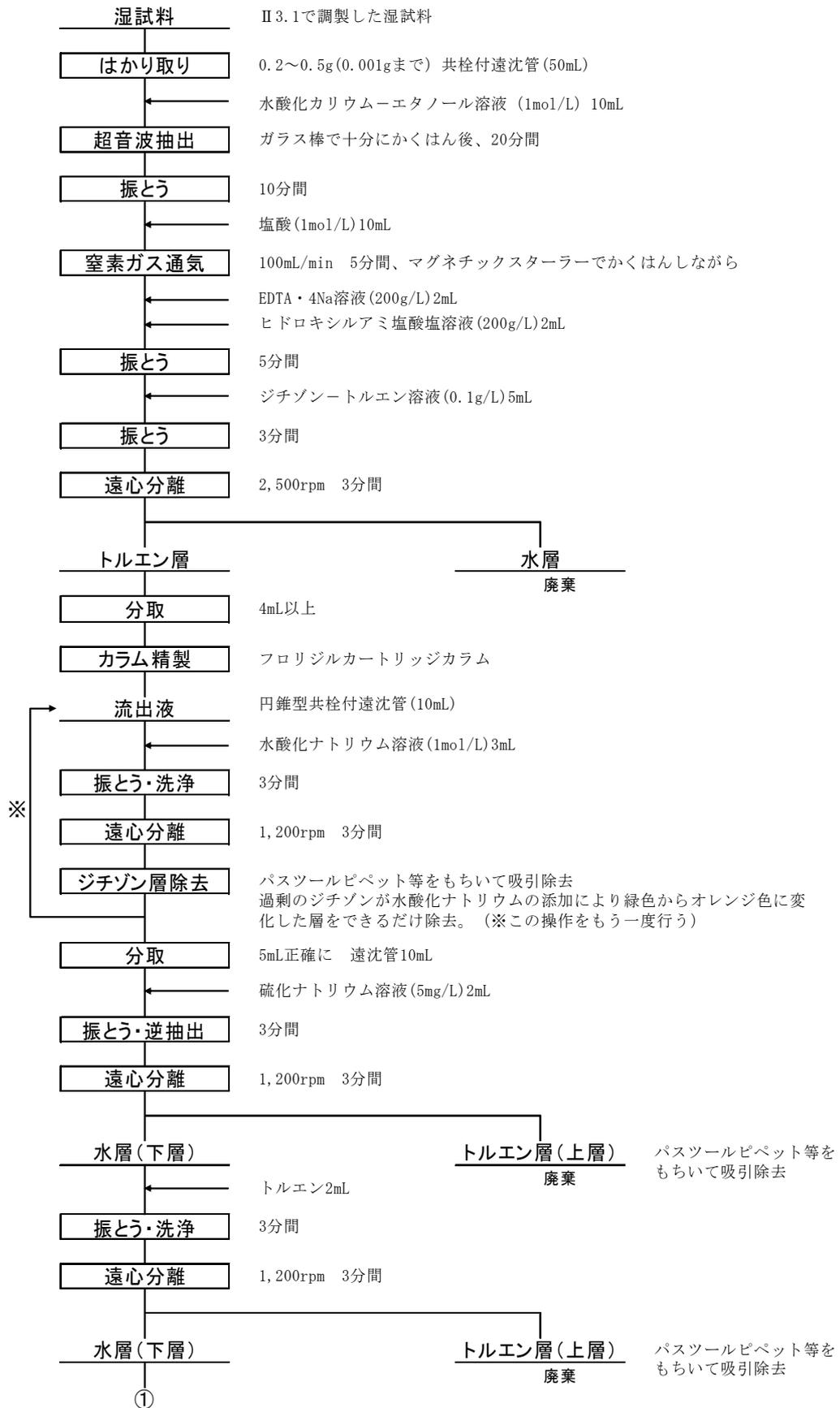
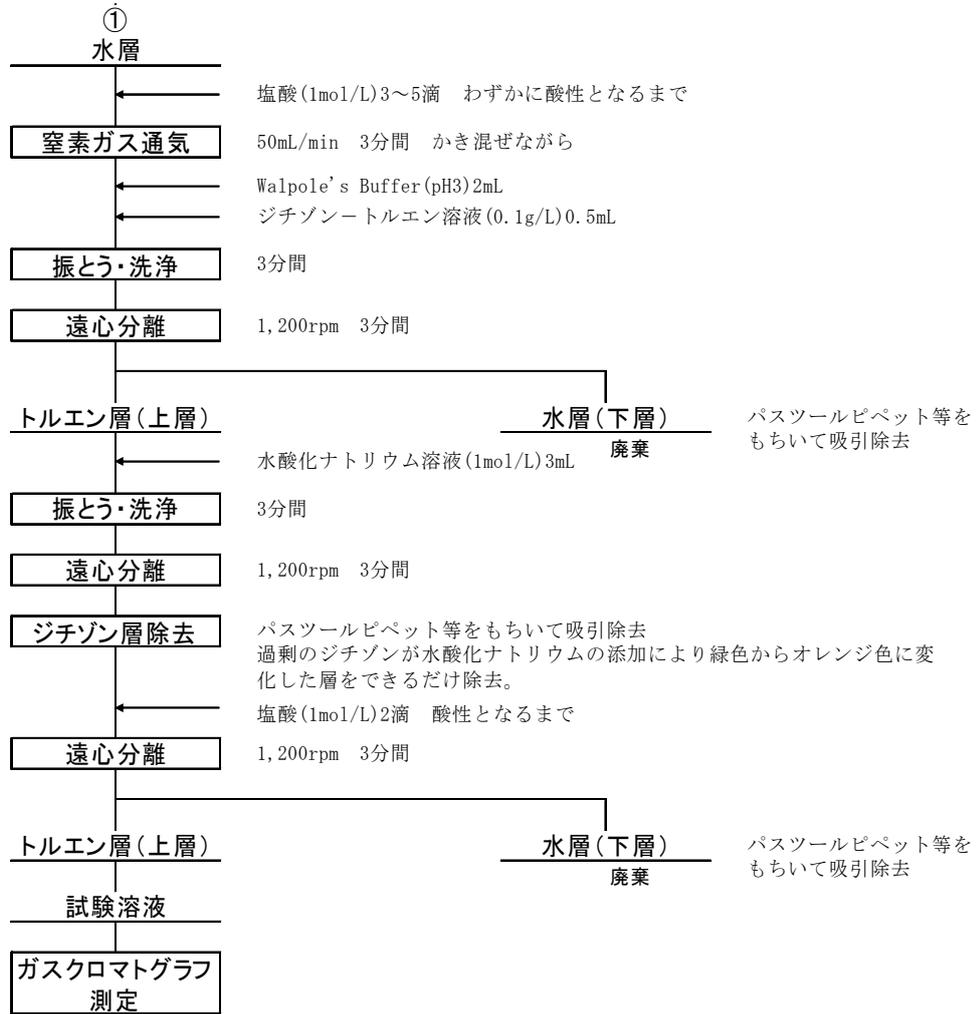
(mgHg /kg)として算出する。

注(1)　アルキル水銀のジチゾネートがガスクロマトグラフに注入と同時に Cl^-と反応し、エチル水銀（Ⅱ）化合物またはメチル水銀（Ⅱ）化合物は、ガスクロマトグラフ内ではそれぞれ塩化エチル水銀（Ⅱ）または塩化メチル水銀（Ⅱ）として挙動する。

注(2)　ピーク高さまたはピーク面積

注(3)　測定時に標準液の一定量を注入して検出器の感度の経時変化を補正する。また、ガスクロマトグラフへの注入量と、得られる指示値との関係が直線となる範囲をあらかじめ求めておき、測定される指示値がこの範囲内となるように注入量を調節する。

(6)　分析フローシート

a)　アルカリ処理－ジチゾントルエン抽出法

b)　アルカリ処理－ジチゾントルエン抽出法（つづき）

5.15　ベリリウム

5.15.1　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、ベリリウムによる原子吸光を波長 234.9nm で測定してベリリウムを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**ベリリウム標準液(1mgBe/mL)**：硫酸ベリリウム四水和物 19.66g を全量フラスコ 1000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加えた後、水を標線まで加える。市販のベリリウム標準液(1000mgBe/L)を用いてもよい。

d)　**ベリリウム標準液(0.1mgBe/mL)**：硫酸ベリリウム四水和物 1.966g を全量フラスコ 1000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加えた後、水を標線まで加える。市販のベリリウム標準液(100mgBe/L)を用いてもよい。

e)　**ベリリウム標準液(1μgBe/mL)**：ベリリウム(0.1mgBe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。さらにこの溶液の 10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

f)　**ベリリウム標準液(0.1μgBe/mL)**：ベリリウム標準液(1μgBe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：600～800℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：234.9nm

b)　**標準添加法による測定**

①　試験溶液または測定溶液の適量(1)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、ベリリウム標準液(0.1μgBe/mL)を加えないものと、0.2～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(1)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(2)。

②　この溶液の一定量(10～50μL)(1)(3)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(4)して、波長 234.9nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(5)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液につい

て、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(2)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(3)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（II）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(4)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(5)　引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

ベリリウムの添加量と指示値との関係線を作成し、ベリリウムの量を求め、乾燥試料当たりのベリリウムの濃度(mgBe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.15.2　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ベリリウムと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ベリリウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてベリリウムを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　内標準液

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

e)　ベリリウム標準液(1μg/mL)：5.15.1(2)d)による。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL]：5.1.3(2)e)による。

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、

50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]：5.1.3(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：ベリリウム(9)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

ベリリウム標準液(1μgBe/mL)(6)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)1mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ベリリウムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(6)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(7)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)1mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ベリリウムとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(8)を読み取り、ベリリウムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってベリリウムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たベリリウムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(7)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(8)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。ただし、ベリリウムの安定同位体は質量数 9 のみであり、スペクトル干渉の低減に測定質量数の変更はできない。

d)　定量及び計算

検量線からベリリウムの量を求め、乾燥試料当たりのベリリウムの濃度(mgBe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.15.3　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ベリリウムと内標準元素の発光強度を測定してベリリウムを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　インジウム標準液(50μgIn/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　ベリリウム標準液(10μgBe/mL)：5.15.1(2)c)のベリリウム標準液(0.1mgBe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(9)：ベリリウム（234.861nm(I)，313.042nm(II)，313.107nm(II)）、
インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(9)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のンジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

ベリリウム標準液(10μgBe/mL)0.5～20mL(10)を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50μg/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たベリリウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、ベリリウムの量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(10)　多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量(11)を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50μgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ベリリウムとインジウムの発光強度を測定しベリリウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たベリリウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(11)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 2　5.1.4 備考 3 参照。
備考 3　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線からベリリウムの量を求め、乾燥試料当たりのベリリウムの濃度(mgBe/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)～c)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

5.16　バナジウム

5.16.1　電気加熱原子吸光法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、バナジウムによる原子吸光を波長 318.4nm で測定してバナジウムを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**バナジウム標準液(1mgV/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のバナジウム(1000mgV/L)を用いる。

d)　**バナジウム標準液(0.1mgV/mL)**：c)のバナジウム標準液(1mgV/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e)　**バナジウム標準液(1μgV/mL)**：e)のバナジウム標準液(0.1mgV/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL 取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3)　器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：600～800℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：318.4nm

b)　**標準添加法による測定**

①　試験溶液または測定溶液の適量(1)をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、バナジウム標準液(1μgV/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの(1)とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える(2)。

②　この溶液の一定量(10～50μL)(1)(3)を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化(4)して、波長 318.4nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む(5)。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1)　標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(2)　オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(3)　マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（Ⅱ）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(4)　乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(5)　引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c)　定量及び計算

バナジウムの添加量と指示値との関係線を作成し、バナジウムの量を求め、乾燥試料当たりのバナジウムの濃度(mgV/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.2(6)b)による。

5.16.2　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、バナジウムと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、バナジウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてバナジウムを定量する。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　内標準液

　①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

　②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

e)　バナジウム標準液(1μg/mL)：5.16.1(2)d)による。

f)　混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL]：5.1.3(2)e)による

g)　混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]：5.1.3(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：バナジウム(51)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　検量線

バナジウム標準液(1μgV/mL)(6)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)1mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、、バナジウムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(6)　多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c)　試料の測定

① 前処理した試験溶液の適量(7)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)1mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、バナジウムとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(8)を読み取り、バナジウムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってバナジウムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たバナジウムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(7)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(8)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。ただし、バナジウムの安定同位体は質量数 51 のみであり、スペクトル干渉の低減に測定質量数の変更はできない。

備考 2　バナジウムの測定では、例えば、質量数 51 で多原子イオン $^{37}Cl^{14}N$、$^{35}Cl^{16}O$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用

してもよい。

d)　定量及び計算

検量線からバナジウムの量を求め、乾燥試料当たりのバナジウムの濃度(mgV/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

5.16.3　ICP 発光分光分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、バナジウムと内標準元素の発光強度を測定してバナジウムを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2)　試薬

a)　水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　硝酸：有害金属測定用または同等品

c)　インジウム標準液(50μgIn/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d)　バナジウム標準液(10μgV/mL)：5.16.1(2)c)のバナジウム標準液(0.1mgV/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える

e)　混合標準液[(10μgCd、10μgPb、10μgCu、10μgZn、10μgFe、10μgMn、10μgNi、10μgMo、10μgCr、10μgB、10μgBe、10μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(9)：バナジウム（289.332nm(II)，290.882nm(II)，292.403nm(II)，309.311nm(II)）、インジウム（158.637nm(II)，230.606nm(II)，325.609nm(I)，451.132nm(I)）

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリヤーガス流量：1.0L/min

注(9)　波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b)　検量線

バナジウム標準液(10µgV/mL)0.5～20mL(10)量フラスコ 100mL に段階的に取り、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコに取り、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、バナジウムの量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(10)　元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液または測定溶液の適量(11)を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50µgIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
②　ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、バナジウムとインジウムの発光強度を測定しバナジウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たバナジウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(11)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 2　5.1.4 備考 3 参照。
備考 3　5.1.4 備考 4 参照。

d)　定量及び計算

検量線からバナジウムの量を求め、乾燥試料当たりのバナジウムの濃度(mgV/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.4(6)b)による。

5.17　ウラン

5.17.1　ICP 質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ウランと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ウランの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてウランを定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b)　**硝酸**：有害金属測定用または同等品

c)　**内標準液**

①　**ロジウム標準液(1μgRh/mL)**：5.1.3(2)c)①による。

②　**レニウム標準液(1μgRe/mL)**：5.1.3(2)c)②による。

e)　**ウラン標準液(0.1mgU/mL)**：酢酸ウラニル（Ⅵ）二水和物 0.1773mg を硝酸（0.2mol/L）に溶かし全量フラスコ 1000mL に移し入れ、硝酸（0.2mol/L）を標線まで加える。

f)　**ウラン標準液(1μg/mL)**：ウラン標準液(0.1mgU/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

g)　**混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL]**：5.1.3(2)e)による。

h)　**混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]**：5.1.3(2)f)による。

(3)　器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4)　前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または 5.1.1(4)b)圧力容器法（参考法）により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5)　測定

a)　**測定条件**

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：ウラン(238)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリヤーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b)　**検量線**

ウラン標準液(1μgU/mL)[(2)]0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)1mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ウランの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験

溶液の測定時に行う。

注(2)　多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1μgCd、1μgPb、1μgCu、1μgZn、1μgFe、1μgMn、1μgNi、1μgMo、1μgCr、1μgBe、1μgV、1μgU)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]を段階的に取り、内部標準液としてロジウム(1μg/mL)及びレニウム(1μg/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　前処理した試験溶液の適量(3)を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)1mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。

②　ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ウランとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値(4)を読み取り、ウランの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

③　空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってウランとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たウランとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(3)　検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL 定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(4)　目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1　5.1.3 備考 1 参照。

d)　定量及び計算

検量線からウランの量を求め、乾燥試料当たりのウランの濃度(mgU/kg)を算出する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b)　測定

5.1.3(6)b)による。

6.　有機化合物

6.1　揮発性有機化合物（VOC）

本分析方法は、揮発性有機化合物（VOC）のうち、以下に示す人の健康の保護に関する環境基準項目及び要監視項目を測定対象物質とする(1)。

人の健康の保護に関する環境基準項目

ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン、ベンゼン

要監視項目

クロロホルム、トランス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、p-ジクロロベンゼン、トルエン、キシレン

注(1)　本分析方法において適当な測定質量数を用いて GC/MS 測定することにより、1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン、スチレン、*n*-ブチルベンゼン、トリブロモメタン（ブロモホルム）、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、塩化アリル（アリルクロライド）、塩化エチル（クロロエタン）、塩化ビニル、塩化メチル、ジシクロペンタジエン、シクロペンタン、1,1-ジクロロエタン、ジブロモクロロメタン、臭化メチル、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2,3-トリクロロプロパン、1,3-ブタジエン、ブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン、1-ブロモプロパン、2-ブロモプロパン、*n*-ヘキサン、メチル-*t*-ブチルエーテル、クロロベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、イソプレン、イソプロピルベンゼン（クメン）、エピクロロヒドリン、塩化ベンジル、1-オクテン、クロロ酢酸エチル、*p*-クロロトルエン、酢酸ビニル、酸化プロピレン、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、二硫化炭素、ヘキサクロロブタジエン、ペンタクロロエタンなどの分析が可能であるが、添加回収試験を行い、確認してから分析を開始する。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

6.1.1　パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ質量分析法

(1)　測定方法の概要

底質試料をメタノールで抽出し、その一部分を水で希釈し、ヘリウム、窒素などの不活性ガスを通気することで測定対象物質を気相中に移動させ、トラップ管に捕集し、トラップ管を加熱して対象物質を脱着し、冷却凝縮装置で冷却凝縮（クライオフォーカス）させ、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）に導入して測定する(2)(3)(4)。

注(2)　分析操作で揮散しやすいことから、安定同位体をサロゲート物質として用いることが望ましい。適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。GC/MS 測定においては最適なイオンを選定する。また、測定対象物質の定量や同定に用いる質量数のイオンがサロゲート（または安定同位体）のマススペクトルに存在する場合には、両者のピークが十分分離することを確認する。

注(3)　クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管を加熱して、そのまま GC/MS に導入する。

注(4)　十分な感度が得られれば SIM 測定の代わりにスキャン測定などでもよい。

(2)　試薬類

a)　**水**：ミネラルウォーターまたは市販の VOC 試験用の水を使用する(5)。使用前に操作ブランク試験を行い、測定対象物質に相当する保持時間にピークを生じないことを確認する。

b)　**メタノール**：JIS K 8891 に規定するもの。ただし、測定対象物質に相当する保持時間にピークを生じないもの(6)。

c)　**混合標準液(各 1mg/mL)**：市販品の混合標準液(7)(8)を使用する。アンプルの保存は冷暗所とする。

d)　**混合標準液(各 10μg/mL)**：全量フラスコ 100mL に少量のメタノールを入れ、これに混合標準液(各 1mg/mL)1mL を泡立てないように取り、メタノールを加えて 100mL に定容する。使用時に調製する。

e)　**内標準液(1mg/mL)**：市販品のフルオロベンゼン、4-ブロモフルオロベンゼン標準液を使用する。

f)　**内標準液(10μg/mL)**：内標準液（1mg/mL）1mL を、あらかじめメタノール 50～90mL を入れた全量フラスコ 100mL に取り、メタノールを加えて 100mL に定容する。使用時に調製する。

g)　**ヘリウム**：ヘリウム(純度 99.999 %以上)

h)　**窒素**：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級(純度 99.999 %以上)

i)　**冷却剤**：液体窒素または液化二酸化炭素

注(5)　精製が必要な場合には、次による。水 1～3L を三角フラスコに取り、これを強く加熱して、煮沸し、液量が約 1/3 になるまで続ける。直ちに環境からの汚染がない場所に放置して冷却する。または、水を炭素系吸着剤を充填したカラムで精製する。

注(6)　開封後は試験室内では室内の空気による汚染を受けることがあるので、汚染のない場所に保存しておく。(トリハロメタン測定用、塩素化炭化水素類分析用、水質試験用、パージ・トラップ－GC/MS 用などとして市販されている試薬が使いやすい（備考 1)。)

注(7)　標準液（1mg/mL）(サロゲート溶液(0.1mg/mL))を調製する場合には、次による。メタノールを 30～50mL 入れた 100mL 全量フラスコに、対象物質の標準品各 100mg（サロゲート物質各 10mg）を精秤し、メタノールで 100mL とし、混合標準液（1mg/mL）(サロゲート溶液(0.1mg/mL)）とする。標準液及びサロゲート溶液は使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒を用いた冷却条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば 1～3 ヵ月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。

注(8)　常温でガス状の物質（標準品、サロゲートともそれぞれ）については、65mL バイアル中にメタノール 50mL を入れ、四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで栓をし、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒を用いて冷却する。10mg の標準物質（ガス）を含む体積の標準ガスをガスタイトシリンジに正確に取り、バイアル中のメタノールに溶解し、0.2mg/mL の混合標準液とする。その他の物質と混合する際には、対象物質の標準液の濃度を一定にする。

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具

①　**共栓付遠沈管**：容量 50mL の共栓付きガラス製のもの。洗浄し、水ですすぎ、メタノールで洗浄後、乾燥する。約 105℃の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、キャップを固くしめ、汚染のない場所に保管する。

②　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット、その他ガラス器具**：十分洗浄したのち、メタノールで洗浄して用いる。

b)　遠心分離機：3000rpm で遠心分離可能なもの。定温（約 15℃以下）に保てる機種が望ましい。

c)　ガスタイトシリンジ(9)：5～25mL を採取できるもの

d)　マイクロシリンジ(9)：1～100μL を採取できるもの

e)　パージ・トラップ装置

①　**バブラー**：パージガスを試料に通気するとき、微細な気泡を生じるもの

②　**パージ容器**：0.5～25mL の試料を注入できるガラス容器またはそれに試料導入部をもつもの。使用前に水で洗浄した後、105±2℃で約 3 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。

③　**パージ容器恒温装置**：パージ容器を 20～40℃の一定温度に保持できるもの

④　**トラップ用管**：内径 0.5～5mm、長さ 50～300mm の石英ガラス管、ステンレス鋼製管または内面を不活性処理したステンレス鋼製のもの

⑤　**トラップ管充てん剤**：2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマー（粒径 177～250μm または 250～500μm）、シリカゲル（粒径 250～500μm）及び活性炭（粒径 250～500μm）、またはこれと同等の性能をもつもの(10)

⑥　**トラップ管**：トラップ管充てん剤をトラップ用管に充てんし、使用に先立ってヘリウムを流量 20～40mL/min で流しながら、トラップ管の再生温度で 30～60 分間加熱する。

⑦　**トラップ管加熱装置**：パージ時にトラップ管を 20～40℃に保持でき、さらにトラップ管に捕集した VOC の加熱脱着のために 1 分間以内に約 180～280℃まで加熱でき、脱着温度に約 4 分間以上保持できるもの

⑧　**パージガス**：(2)g)のヘリウムまたは(2)h)の窒素による。流量 20～60mL/min の範囲で一定に調節して用いる。

⑨　**冷却凝縮装置**：内径 0.32～0.53mm の石英ガラス管またはキャピラリーカラムで、凝縮時に-30℃以下に冷却ができ、かつ、脱着時には 1 分間以内にカラム槽の温度までまたは 200℃程度に加熱できるもの。冷却凝縮を省略できる装置もある。

f)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　**ガスクロマトグラフ（GC）**

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ約 25～120m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1～3μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が 40～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

②　**質量分析計（MS）**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

注(9)　使用するガスタイトシリンジ及びマイクロシリンジは、操作ブランク試験用、低濃度測定用、高濃度測定用の 3 本（同一ロット）を用意しておくとよい。また、ガスタイトシリンジとマイクロシリンジは各自で精度の確認をする。

注(10)　2,6-ジフェニル-1,4-ジフェノキシドポリマーは、Tenax GC、Tenax TA、などの名称で市販されている。その他、充てん剤として、VOCARB3000 などの活性炭系も使用できる（備考 1)。いずれも添加回収試験などで良好な回収結果が得られることを確認してから使用する。

(4)　前処理操作

a)　試料の前処理

揮発性有機化合物（VOC）の試料採取は他の対象項目の分析試料とは別試料として取り扱う。試料はふるいに通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、小石、貝殻、動植物片など目視できる異物を含まない試料を分析に供する。併せて、乾燥試料あたりの濃度に換算するために、この試料の乾燥減量をⅡ4.1 に準じて求めておく。

b)　試験溶液の調製

① a)の処理をした湿試料 20g を共栓付遠沈管に取り、3000rpm で 20 分間遠心分離を行い、上澄液を捨てる。

② 遠心分離後の試料(11)にメタノール 10mL を加え、10 分間超音波抽出行う。3000rpm で 10 分間遠心分離し、液層部を全量フラスコ 25～50mL に入れる。残渣にメタノール 10mL を加え、10 分間超音波抽出行う。

③ 3000rpm で 10 分間遠心分離し、液層部を全量フラスコ 25～50mL に加え、メタノールを標線まで加えたものを試験溶液とする。

c)　測定溶液の調製

パージ容器に、水 9.8mL に対して試験溶液 0.2mL の割合となるように、水 4.9～49mL 及び試験溶液 0.1～1mL を静かに泡立てないように入れ(12)、内標準液(10μg/mL)を添加し(13)、測定溶液とする(14)。

注(11)　適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。単位重量当たりのサロゲートの添加量は、試料の前処理において添加する単位重量当たりの内標準物質の量と同程度を目安とする。

注(12)　あらかじめ、全量フラスコに容量の 90%程度の水を入れ、水 9.8mL に対して試験溶液 0.2mL の割合となるように静かに泡立てないように加え、水を標線まで加えたものを泡立てないように静かに混和後、その 5～50mL を取り、パージ容器に静かに泡立てないように入れてもよい。GC/MS 測定において、メタノールが影響する場合もあるので注意する。

注(13)　内標準の添加量は対象物質濃度や試験操作条件などに応じて適切な量とする。

注(14)　装置によっては、試料を泡立たないように静かにバイアルに満たし、内標準液を添加後、直ちにキャップをし、測定溶液とする。このとき、バイアル内に空気層を残さないよう注意する。バイアルは、洗浄して、水ですすいで、乾燥したものを、使用直前に約 105℃の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で放冷したものを使用する。

(5)　測定

a)　パージ・トラップ条件の例

パージ・トラップの分析条件の設定を行う。分析条件の一例を参考として示す(15)(16)(17)。これを参考に適宜設定する。

パージ時間：10 分
パージ温度：室温
ドライパージ時間：4 分
トラップ温度：-150℃
トラップ管加熱時間：2 分
トラップ管加熱温度：220℃
注入時間：3 分
注入温度：220℃
トラップ管焼きだし時間：20 分
トラップ管焼きだし温度：260℃

b)　GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクマトグラフ(GC)

使用カラム：フェニルメチルポリシロキサンなど(18)
　内径 0.25mm, 長さ 60m, 液相膜厚 1.0μm
カラム温度：40℃(7min) →(5℃/min)→180℃→（15℃/min）→250℃
注入口温度：180℃
試料導入法：クライオフォーカス
キャリヤーガス：ヘリウム(25psi)

②　質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化（EI）法
イオン化電圧：70eV
イオン源温度：200℃
検出法：選択イオン検出法（SIM 法）
測定質量数：表Ⅱ6.1-1（測定対象物質）及び表Ⅱ6.1-2（本法で測定可能なその他の揮発性有機化合物）を参考に設定する。
質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。各測定対象物質について 0.5ng 以下が測定できる感度に調節しておく。

注(15)　パージ・トラップ装置の取扱い説明書などに従って操作する。
注(16)　クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管を加熱して、そのまま GC/MS に導入する。
注(17)　パージ・トラップの最適条件は使用する吸着剤の種類、量などによって異なるため、あらかじめ十分な回収結果の得られる条件を求めておく。パージ条件はトラップ管の破過容量を超えないよう注意する。トラップ管の例として、室温で捕集する場合はポリマー（Tenax TA など）、シリカゲル及び活性炭を 3 層に充填したものを、-20℃程度で捕集する場合はポリマー（Tenax TA）などを用いる（備考 1）。

注(18)　AQUATIC、DB－1、DB－1301、DB－624、DB－WAX、VOCOL など（備考 1）

表Ⅱ6.1-1　測定対象物質の測定質量数の例

測定物質	測定質量数の例	サロゲート物質の例	測定質量数の例
［対象物質］			
ジクロロメタン	84,86		
四塩化炭素	117,119	四塩化炭素-$^{37}Cl_4$	125,127
1,2-ジクロロエタン	62,64	1,2-ジクロロエタン-d_4	66,68
1,1-ジクロロエチレン	96,61		
シス-1,2-ジクロロエチレン	96,61		
1,1,1-トリクロロエタン	97,99		
1,1,2-トリクロロエタン	97,99	1,1,2-トリクロロエタン-d_3	100,102
トリクロロエチレン	130,132		
テトラクロロエチレン	166,164		
1,3-ジクロロプロペン	75,110		
ベンゼン	78,77	ベンゼン-d_6	84,83
クロロホルム	83,85		
トランス-1,2-ジクロロエチレン	96,61		
1,2-ジクロロプロパン	63,76		
p-ジクロロベンゼン	146,148		
トルエン	92,91	トルエン-d_8	100,99
キシレン	106,91		
［内標準物質］			
フルオロベンゼン	96,70		
4-ブロモフルオロベンゼン	174,95		

表Ⅱ6.1-2　（参考）本法で測定可能なその他の揮発性有機化合物の測定質量数の例

測定物質	測定質量数の例	サロゲート物質の例	測定質量数の例
1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン	75,157		
スチレン	104,78		
n-ブチルベンゼン	134,91		
エチルベンゼン	91,106	エチルベンゼン-d_{10}	98,116
トリブロモメタン（ブロモホルム）	173,171,175		
プロピルベンゼン	91,120,92		
塩化アリル（アリルクロライド）	76,41,78,39		
塩化エチル（クロロエタン）	64,66	塩化エチル-d_5	69,71
塩化ビニル	62,64	塩化ビニル-d_3	65,67
塩化メチル	50,52	塩化メチル-d_3	53,55
ジシクロペンタジエン	66,132		
シクロペンタン	70,55,42		
1,1-ジクロロエタン	63,65,98,83	1,1-ジクロロエタン-d_3	66,68,101,83
ジブロモクロロメタン	129,127		
臭化メチル	96,94		
1,1,1,2-テトラクロロエタン	131,133,95		
1,1,2,2-テトラクロロエタン	83,85,166,168		
1,2,3-トリクロロプロパン	110,112,39,77		
1,3-ブタジエン	54,53,39	1,3-ブタジエン-d_6	58,42,60,
ブロモクロロメタン	49,128,130		
ブロモジクロロメタン	83,85		
1-ブロモプロパン	122,43,124,39		
2-ブロモプロパン	122,43,124,39		
n-ヘキサン	86,57	n-ヘキサン-d_{14}	66,64,100,
メチル-t-ブチルエーテル	73,79,57		
クロロベンゼン	112,114	クロロベンゼン-d_5	82,117,119
アクリル酸メチル	55,85	2,3,3-d_3-アクリル酸メチル	58,87
アクリル酸エチル	55,73,99		
アクリル酸ブチル	55,73,85		

イソプレン	53,67,68		
イソプロピルベンゼン（クメン）	105,120		
エピクロロヒドリン	49,57	エピクロロヒドリン-d_5	62
塩化ベンジル	91,126	塩化ベンジル-d_7	98,133
1-オクテン	55,70,83,112		
クロロ酢酸エチル	49,77		
p-クロロトルエン	91,126	$^{13}C_6$-p-クロロトルエン	97,132
酢酸ビニル	43,86	^{13}C2-酢酸ビニル	88
酸化プロピレン	57,58	1,2-酸化プロピレン-d_6	64
1,2-ジエチルベンゼン	105,119,134		
1,3-ジエチルベンゼン	105,119,134		
1,4-ジエチルベンゼン	105,119,134		
1,2-ジクロロベンゼン	75,111,146,148	1,2-ジクロロベンゼン- d_4	115,150,152
1,3-ジクロロベンゼン	75,111,146,148	1,3-ジクロロベンゼン- d_4	115,150,152
1,2,3-トリクロロベンゼン	109,145,180,182	1,2,3-トリクロロベンゼン- d_3	148,183,185
1,2,4-トリクロロベンゼン	109,145,180,182	1,2,4-トリクロロベンゼン- d_3	148,183,185
1,3,5-トリクロロベンゼン	109,145,180,182	1,3,5-トリクロロベンゼン- d_3	148,183,185
二硫化炭素	44,76,78,		
ヘキサクロロブタジエン	190,224,225,260	$^{13}C_4$-ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	194,229,264
ペンタクロロエタン	117,119,165,167		

c)　検量線の作成

①　混合標準液(10μg/mL)0.2～10mL を段階的に数個の全量フラスコ 10mL に取り、メタノールを標線まで加える。パージ容器に測定溶液と同量の水（水 9.8mL に対してメタノール 0.2mL の割合で含む）を加え、これらの標準液 1μL 及び内標準液(10μg/mL)1μL をこのパージ容器に加え、d)③～⑧の試験操作を行う。別に、空試験としてこれらの標準液に代えてメタノール 1μL を加えたものについて同様の操作を行う。

②　GC/MS への注入量が検量線の中間程度のものを選び、測定対象物質ごとに定量用質量数及び確認用質量数の指示値の強度比を求め、次にその他の混合標準液の強度比を求め、一致することを確認する(19)。

③　測定対象物質の指示値と内標準（サロゲート）物質の指示値との比を求め、空試験で得た指示値との比で補正し、測定対象物質の量(ng)に対する測定対象物質と内標準（サロゲート）物質の指示値との比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(19)　測定対象物質の強度比が検量線の中間程度の強度比と比較して 90～110%の範囲外の場合はその濃度の標準液を再度測定する。

d)　試料の測定

①　パージガスの流量を 20～40mL/min に調節し、パージ容器内の空気をパージガスで十分に置換する。

②　パージガスの流量を 20～40mL/min に調節し、トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の上限温度以下でできるだけ高温に上げ、30 分間以上保持する。ただし、トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の保持時間は、10 分間程度とする。

③　(4)によって調製した測定溶液を入れたパージ容器をパージ容器恒温槽に入れ、試料の温度を一定（例えば、20℃または 40℃以下）にする。

④　トラップ管の温度が室温程度であることを確認して、パージガスで③の溶液をパージするとともに、パージした測定対象物質をトラップ管に捕集する。

⑤　冷却凝縮装置をあらかじめ冷却（例えば、-50℃または-120℃）しておき、トラップ管加熱装置の温度を 1 分間以内で急激に加熱（例えば、180℃または 280℃）し、キャリヤーガ

スを約 4 分間通気してトラップ管から測定対象物質を脱着させ、冷却凝縮装置に吸着させる。

⑥　冷却凝縮装置を加熱し、キャリヤーガスで測定対象物質をガスクロマトグラフ質量分析計に導入し、測定質量数についてクロマトグラムを記録する。

⑦　検量線作成時に記録してある測定対象物質及び内標準物質の保持時間に一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれの指示値を読み取る。

⑧　次の試料の測定操作に備えて、①及び②の操作を行い、トラップ管を再生する。

⑨　操作ブランク試験として、測定試料と同量の水（水 9.8mL に対してメタノール 0.2mL の割合で含む）について③～⑦の操作を行って、あらかじめ記録してある測定対象物質及び内標準物質の保持時間に相当する位置にピークが検出され、その指示値が定量下限値以上である場合は、再度操作し直す。試料について⑦で得た指示値を補正する。次の試料の測定操作に備えて、①及び②の操作を行い、トラップ管を再生する。

e)　定量及び計算

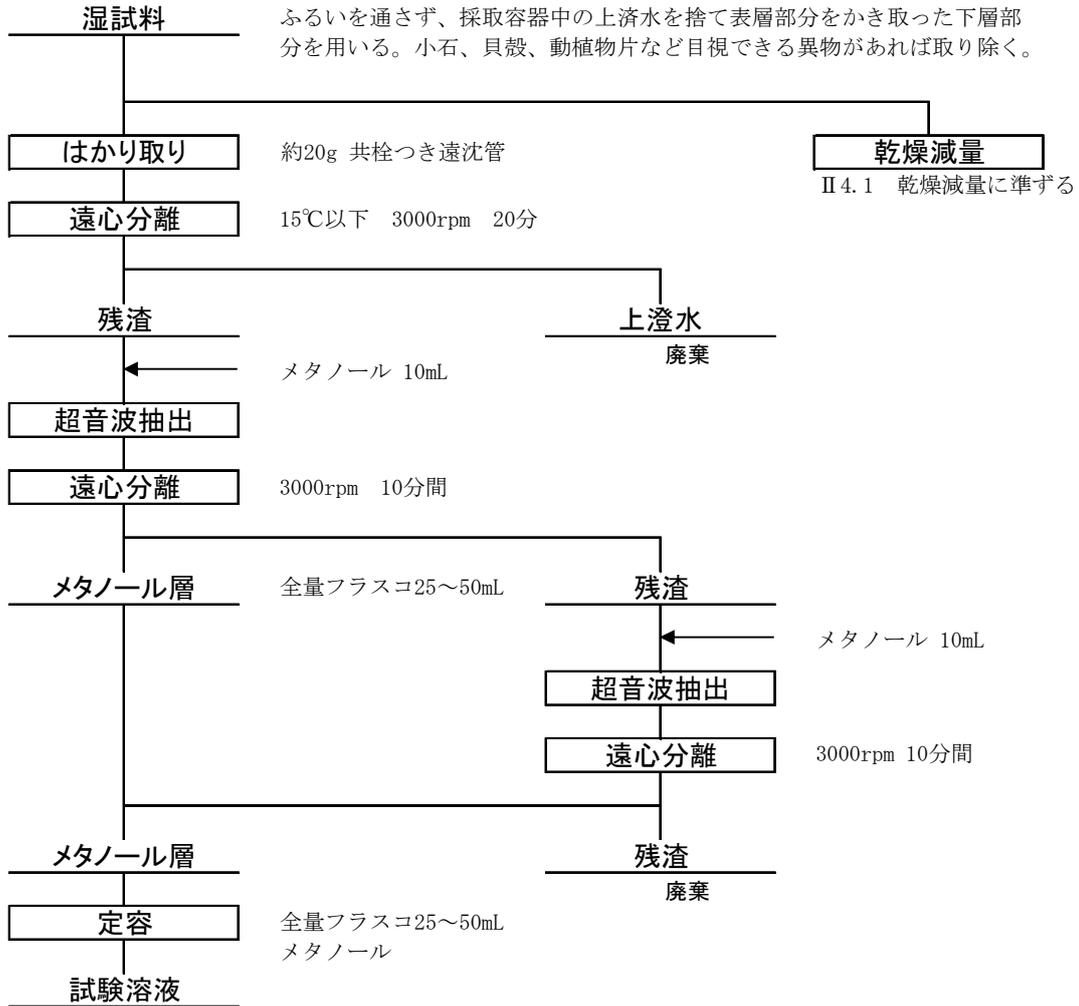
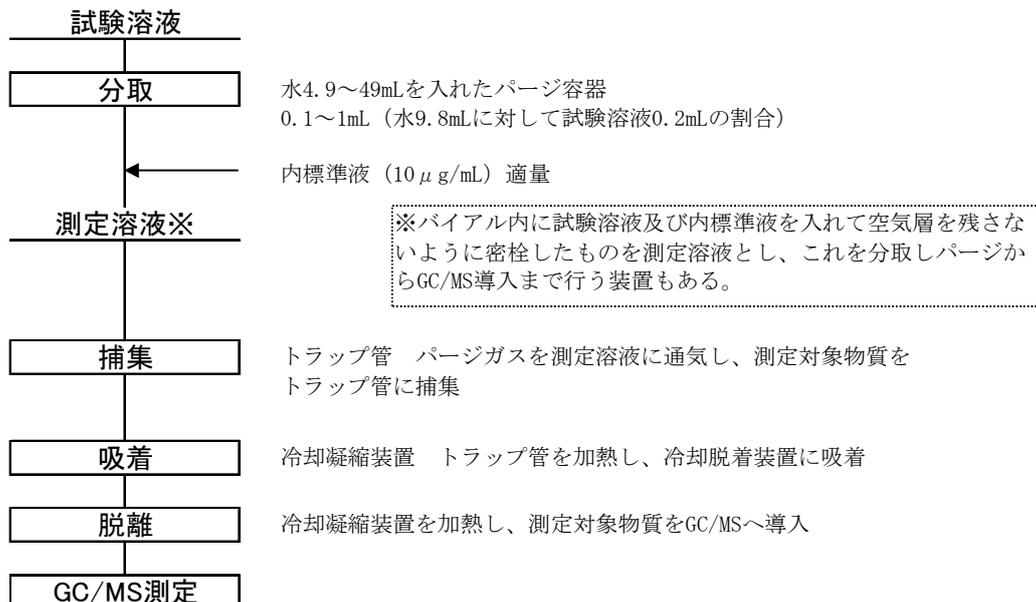
得られた対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求め、次式により乾燥試料当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g/kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{試験溶液量}(\text{mL})}{\text{パージ容器への分取量}(\text{mL})} \times \frac{1}{\text{W}}$$

ここで、 W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6)　分析フローシート

a)　前処理操作

b)　測定

6.1.2　ヘッドスペース－ガスクロマトグラフ質量分析法

(1)　測定方法の概要

底質試料をメタノールで抽出し、その一部分を水で希釈し、試験溶液とする。バイアルに試験溶液及び塩化ナトリウムを空間が残るように取り、一定温度で気液平衡状態とし、その気相の一定量をガガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）に導入して測定する(1)。

注(1)　ヘッドスペースからの試料の採取とキャピラリーカラムへの導入は、自動注入法としてガスタイトシリンジ、サンプリングニードル及びサンプリングループも使用できる。サンプリングループの代わりに濃縮機能のついたトラップ管を用いることもできる。

(2)　試薬類

a)　**水**：6.1.1(2)a)による。

b)　**塩化ナトリウム**：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム。水 10mL に対して塩化ナトリウム 3g を加えて、操作ブランク試験を行い、測定に支障のないことを確認しておく。VOC が含まれている場合には、使用前に約 450℃で 2～6 時間加熱した後、デシケーター中で放冷し、できるだけ早く使用する。

c)　**メタノール**：6.1.1(2)b)による。

d)　**混合標準液(各 1mg/mL)**：6.1.1(2)c)による。

e)　**内標準液(1mg/mL)**：6.1.1(2)e)による。

f)　**内標準液(10μg/mL)**：6.1.1(2)f)による。

g)　**ヘリウム**：6.1.1(2)g)による。

h)　**窒素**：6.1.1(2)h)による。

(3)　器具及び装置

a)　**ガラス器具**：6.1.1(3)a)による。

b)　**遠心分離機**：6.1.1(3)b)による。

c)　**バイアル**：ガラス製で試料 10～100mL を入れたとき、15～60%の空間が残る、同形で同じ容量のもの。バイアル用ゴム栓で密栓でき、加熱しても気密性が保てるもの。使用前に、水で洗浄した後、105±2℃で約 3 時間加熱し、デシケーターの中で放冷する。

d)　**バイアル用ゴム栓**：バイアルを密栓できるもの

e)　**四フッ化エチレン樹脂フィルム**：厚さ 50μm 程度の四フッ化エチレン樹脂フィルムまたは同等の性能をもつもので、バイアル用ゴム栓とバイアルの間に挿入した場合に試料とバイアル用ゴム栓が接触しない大きさのもの。

f)　**アルミニウムキャップ**：バイアルとバイアル用ゴム栓を固定できるもの

g)　**アルミニウムキャップ締め器**：アルミニウムキャップをバイアルに締めて固定できるもの

h)　**恒温槽**：25～60℃の範囲で、設定温度に対して±0.5℃に調節でき、30～120 分間の一定時間保持できるもの

i)　**ガスタイトシリンジ**(2)：容量 20～5,000μL の適当な容量のもので、気密性が高いもの

j)　**マイクロシリンジ**：1～5μL が採取できるもの

k)　**ガスクロマトグラフ質量分析計**：パージ・トラップ－ガスクロマトグラフ質量分析法と同じ。ただし、試料導入方法及び試料導入部温度は、次による。

①　**試料導入方法**：スプリット方式、スプリットレス方式または全量導入方式による。導入試料量が多い場合には、スプリット方式がよい。

②　**試料導入部温度**：150～250℃

注(2)　ガスタイトシリンジの代わりに、自動注入法として、サンプリングニードル及びサンプリングループも使用できる。また、サンプリングループの代わりに濃縮機能のついたトラップ管を用いることもできる。

(4)　前処理操作

a)　試料の前処理

6.1.1(4)a)による。

b)　試験溶液の調製

6.1.1(4)b)による

c)　測定溶液の調製

塩化ナトリウムをバイアルに入れる(3)。バイアルに、水 9.4mL に対して試験溶液 0.6mL の割合になるように、水 9.4～94mL 及び試験溶液 0.6～6mL を静かに泡立てないように入れ、内標準液(10μg/mL)を 10mL につき 1μL 添加し、測定溶液とする(4)。直ちに四フッ化エチレン樹脂フィルムを載せ、バイアル用ゴム栓で栓をし、その上からアルミニウムキャップを載せ、アルミニウムキャップ締め器でバイアルとバイアル用ゴム栓を固定する。

注(3)　塩化ナトリウムは試料量に対し、濃度が 30%程度となるように加える。

注(4)　または、あらかじめ、全量フラスコに容量の 90%程度の水を入れ、水 9.4mL に対して試験溶液 0.6mL の割合となるように静かに泡立てないように加え、水で標線までメスアップする。泡立てないように静かに混和後、その 10～100mL を取り、塩化ナトリウムを入れたバイアルに静かに泡立てないように入れる。GC/MS 測定において、メタノールが影響する場合もあるので注意する。

(5)　測定

a)　GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

6.1.1(5)b)①による。ただし、試料導入方法及び試料導入部温度は 150℃とする。

②　質量分析計（MS）

6.1.1(5)b)②による。

b)　検量線の作成

①　混合標準液(1mg/mL)0.02～10mL を段階的に数個の全量フラスコ 10mL に取り、メタノールを標線まで加える。次に塩化ナトリウムをバイアルに入れる。バイアルに測定試料と同量の水（水 9.4mL に対してメタノール 0.6mL の割合で含む）を加え、これらの標準液及び内標準液(10μg/mL)を 10mL につき 1μL をそれぞれマイクロシリンジを用いて加え、c)①～③の操作を行う。別に、空試験としてこれらの標準液に代えてメタノール 1μL を加えたものについて同様の操作を行う。

②　GC/MS への注入量が検量線の中間程度のものを選び、測定対象物質ごとに定量用質量数及び確認用質量数の指示値の強度比を求め、次にその他の混合標準液の強度比を求め、一致することを確認する(5)。

③　測定対象物質の指示値と内標準（サロゲート）物質の指示値との比を求め、空試験で得た指示値との比で補正し、測定対象物質の量(ng)に対する測定対象物質と内標準（サロゲート）物質の指示値との比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

注(5)　測定対象物質の強度比が検量線の中間程度の強度比と比較して 90～110%の範囲外の場合はその濃度の標準液を再度測定する。

c)　試料の測定

① バイアルを塩化ナトリウムが溶けるまで振り混ぜた後、25～60℃の範囲で設定した温度に対し±0.5℃に調節した恒温槽で、30～120 分間の一定時間静置する。

② バイアル用ゴム栓を通して、ガスタイトシリンジを用いて気相の一定量（例えば、1000μL）を取り、直ちに GC/MS に注入し、定量用及び確認用質量数についてクロマトグラムを記録する。

③ あらかじめ記録してある測定対象物質及び内標準物質の保持時間に一致していることを確認し、保持時間に相当する位置のそれぞれの指示値を読み取る。

④ 操作ブランク試験として試料と同量の水（例えば、10mL）について、①～③の操作を行う。試料について③で得た指示値を補正する。

d)　濃度の算出

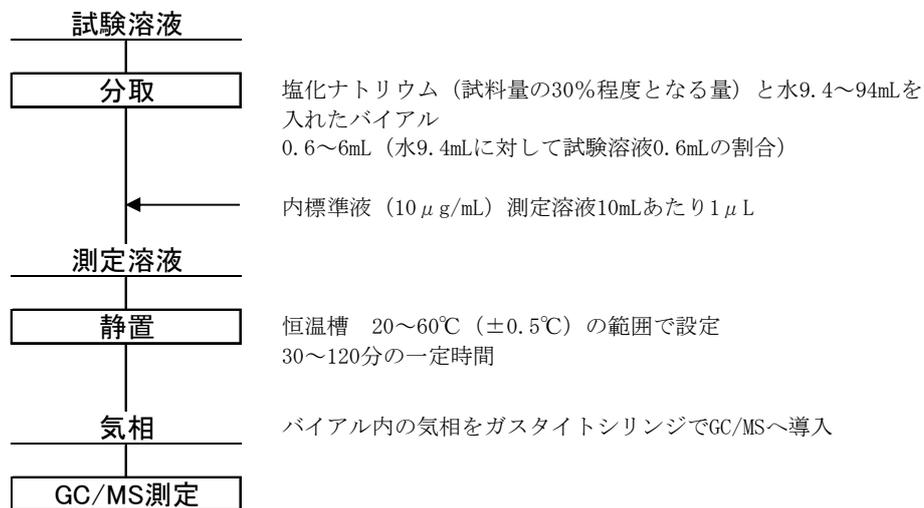
得られた対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求め、次式により乾燥試料当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{試験溶液量}(\text{mL})}{\text{バイアルへの分取量}(\text{mL})} \times \frac{1}{\text{W}}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6)　分析フローシート

前処理操作は 6.1.1(6)a)による。測定は以下による。

a)　測定

6.2　農薬

6.2.1　農薬

本分析方法は、農薬類について記したものである。

ここでは、以下に示す人の健康の保護に関する環境基準項目及び要監視項目の農薬を測定対象物質とする。また、トリアジン系除草剤のアトラジン、メトリブジン、*N*-メチルカルバメート系殺虫剤のカルバリル、酸アミド系除草剤のアラクロール、有機リン系殺虫剤のエチルパラチオン、マラチオン、ジフェニルエーテル系除草剤のニトロフェン、ジニトロフェノール系除草剤のトリフルラリン、ピレスロイド系殺虫剤のシペルメトリン、エスフェンバレレート、フェンバレレート、ペルメトリン、ビンクロゾリンの各農薬の測定にも適用できる。

人の健康の保護に関する環境基準項目（チウラム以外の項目）

シマジン（CAT)、チオベンカルブ

水質の要監視項目（オキシン銅、クロロタロニル［TPN］(1)、イソキサチオン(2)以外の項目）

ジクロルボス（DDVP)、フェノブカルブ（BPMC)、プロピザミド、ダイアジノン、
イプロベンホス（IBP)、フェニトロチオン（MEP)、イソプロチオラン、
クロルニトロフェン（CNP)、EPN

注(1)　この方法でのクロロタロニルの底質の分析は困難である。

注(2)　イソキサチオンの底質の分析は固相抽出法を用いる。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(1)　測定方法の概要

試料から有機溶媒によって農薬類を抽出し、各種カラムクロマトグラフィーにて精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**アセトン**：残留農薬試験用

b)　**ジクロロメタン**：残留農薬試験用

c)　**ヘキサン**：残留農薬試験用

d)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用

e)　**塩化ナトリウム**：残留農薬試験用。または JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 250～450℃で 2～6 時間加熱し、デシケーターで放冷したもの

f)　**水酸化ナトリウム溶液(40g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 4g を水 100mL に溶かしたもの

g)　**塩酸(1+11)**：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する

h)　**ヘリウム**：ヘリウム（純度 99.999 %以上）

i)　**窒素**：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級（純度 99.999 %以上）

j)　**固相カラム**：オクタデシル基結合型シリカゲル（ODS)、スチレンジビニルベンゼン共重合体（ポリスチレン樹脂)、ポリメタクリレート樹脂、ポリアミド樹脂またはこれと同等の性能を有するものを 0.2～1g を充てんしたものに、ジクロロメタン 5mL、アセトン 5mL 及び水 5mL を順次穏やかに通し、調製したもの

k)　**シリカゲルカートリッジカラム**：シリカゲルまたはこれと同等の性能を有するもの 0.5～1g

を充てんしたもの

l)　**フロリジルカートリッジカラム**：容量 3mL 程度のカラムにクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウムを約 1g 充てんしたもの、または同等品

m)　**グラファイトカーボンカートリッジカラム**：容量 3mL 程度のカラムに非孔性グラファイトカーボンを 0.2～0.3g 充てんしたもの、または同等品

n)　**標準物質**：純度 97%以上の試薬であって測定の妨害となる成分を含有しないもの。または既知濃度に調製した標準液。

o)　**シマジン標準液(0.2mg/mL)**：シマジン標準品 0.020g を全量フラスコ 100mL に取り、アセトンを標線まで加えたもの（この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。)。サロゲートを使用することが望ましい。

p)　**チオベンカルブ標準液・ジクロロボス［DDVP］標準液・フェノブカルブ標準液・プロピザミド標準液・ダイアジノン標準液・クロロタロニル標準液・イプロベンホス標準液・フェニトロチオン標準液・イソプロチオラン標準液・イソキサチオン標準液・クロルニトロフェン標準液・EPN 標準液・アトラジン標準液・メトリブジン標準液・カルバリル標準液・アラクロール標準液・エチルパラチオン標準液・マラチオン標準液・ニトロフェン標準液・トリフルラリン標準液・シペルメトリン標準液・エスフェンバレレート標準液・フェンバレレート標準液・ペルメトリン標準液・ビンクロゾリン標準液(各 1mg/mL)**：各標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL に取り、ヘキサンを標線まで加えたもの（この原液は調製後、直ちに冷凍保存する。保存期間は 180 日を限度とする。)

q)　**混合標準液(各 10μg/mL)**：全量フラスコ 100mL にシマジン標準液（0.2mg/mL）5mL、その他の農薬標準液（各 1mg/mL）1mL を取り、ヘキサンを標線まで加えたもの（同様にアセトンを標線まで加えたものも調製)。使用時調製する。

r)　**内標準液(10μg/mL)・サロゲート溶液(10μg/mL)**：アントラセン-d_{10}、フルオランテン-d_{10} の 10μg/mL ヘキサンまたはアセトン溶液を調製する。シマジンの測定でサロゲートを使用する場合は、シマジン-d_{10} を用いる。

(3)　器具及び装置

a)　**ガラス器具**

①　**共栓付遠沈管、分液ロート、ナス型フラスコ、共栓付試験管等**：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したものを使用する。

②　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したものを使用する

b)　**振とう機**

c)　**遠心分離機**：3000rpm で遠心分離可能なもの。定温（約 15℃以下）に保てる機器が望ましい。

d)　**濃縮器**：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置。濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

e)　**マイクロシリンジ**

f)　**ガスクロマトグラフ質量分析計**

①　**ガスクロマトグラフ**

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

② **質量分析計**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

(4) 前処理操作

a) 試料の前処理(4)

① Ⅱ3.1 の湿試料 20g(3)を共栓付遠沈管に取り、アセトン 25mL を加え、10 分間振とう抽出し、さらに 10 分間超音波抽出を行う。抽出後 3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄のアセトン層を分取する。この操作を 3 回繰り返してアセトン層を合わせる。

② 以下の b)溶媒抽出または c)固相抽出のいずれかの操作を行う。

b) 前処理液の調製

以下の b)-1 溶媒抽出または b)-2 固相抽出のいずれかの操作を行う。

b)-1 溶媒抽出(4)

① a)のアセトン抽出液を 5%塩化ナトリウム溶液 400mL を入れた 1L 分液ロートに加え、ジクロロメタン 100mL を加えて、振とう機を用いて約 10 分間振とうする。

② 静置した後、ジクロロメタン層を三角フラスコに 500mL に移す。分液ロートの水層にジクロロメタン 100mL を加え、再び振とう機を用いて約 10 分間振とうし、静置した後、ジクロロメタン層を先の三角フラスコに合わせる。

③ ジクロロメタン層を硫酸ナトリウム約 30g を用いて脱水した後、濃縮器を用いて約 5mL に濃縮する。

④ 濃縮液にヘキサン約 50mL を加え、濃縮器を用いて 1mL まで濃縮して前処理液とする。

⑤ 操作ブランク試験として試料と同量の水を用いて、①～④までの操作を行う。

b)-2 固相抽出(5)

① アセトン抽出液を濃縮器を用いて約 10mL まで濃縮し、全量を水 250mL に溶解する。ナス型フラスコは少量のアセトンで洗い合わせる。水中のアセトン量は 5%を超えないように注意する。

② この試料溶液を調製した固相カラムに吸引または加圧しながら、毎分 5～10mL で通水する。

③ 次に水 10mL を流し、カラムを洗浄した後、約 10 分間吸引または遠心分離等で水分を分離除去する。

④ 固相カラムの上端からアセトン 3mL またはアセトン－ヘキサン混合溶液(1+4)10mL を緩やかに通し、測定対象物質を溶出させ、試験管に受ける。

⑤ 溶出液にヘキサン約 5mL を加え、硫酸ナトリウムで脱水後、窒素を緩やかに吹き付けて 1mL とし前処理液とする。

⑥ 操作ブランク試験として試料と同量の水を用いて、①～⑤までの操作を行う。

c) 試験溶液の調製（クリーンアップ）

クリーンアップは以下に示すフロリジルカートリッジカラムを用いた方法による(6)。なお、充てん剤の粒径、ロット等により、測定対象物質の流出範囲が変わるので、あらかじめ流出範囲を確認するものとする。

① ヘキサン 10mL を通したフロリジルカートリッジカラムに 5～10mL の注射筒を装着する。前処理液の全量を注射筒に移し、前処理液の入っていた容器内壁をヘキサン 1mL で 2 回洗浄して前処理液に合わせて、自然流下させる。注射筒内に前処理液がなくなった後、ヘキサン 10mL を加え、同様に流下させる。この溶出液は捨てる。
② 次いで、アセトン－ヘキサン混合溶液(1+4)10mL を加えて測定対象物質を溶出させ、試験管に受ける。この溶出液を濃縮器及び窒素吹き付けによって 2mL まで濃縮する。
③ グラファイトカーボン系カートリッジカラム（ENVI-Carb、3mL、0.25g など（備考 1）で、使用直前にアセトン－ヘキサン混合溶液(1+4)10mL でコンディショニングしておく。）に②の濃縮液を負荷し、アセトン－ヘキサン混合溶液(1+1)5mL で溶出させる。この間の溶出液の全量を試験管に受け、窒素を吹き付けて 1mL まで濃縮する(7)。
④ ③の濃縮液に内標準液(10μg/mL)を 20μL 添加し、1mL に定容したものを試験溶液とする。
⑤ 操作ブランク試験として、(4)b)-1⑤または(4)b)-2⑥で得たヘキサン濃縮液についても、同様の操作を行う。

注(3) シマジンの場合、マトリックス等の影響で回収率が変動する可能性があるので、サロゲートを用いることが望ましい。
注(4) クロロタロニル、イソキサチオンは回収できない。
注(5) クロロタロニルには、適用できない。
注(6) フロリジルカラムでは、ジクロルボスは溶出されないため、ジクロルボスを分析対象物質とする場合は市販のシリカゲルカートリッジカラムを採用する。
注(7) ②の濃縮液に着色がほとんどなく、不揮発性夾雑物が測定の妨害となるおそれがない場合は、③の操作は省略してもよい。その場合は②の溶液を 1mL まで濃縮する。

(5) 測定

a) GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① ガスクロマトグラフ（GC）

使用カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン(8)
　内径 0.25mm, 長さ：30m, 液相膜厚 0.25μm
カラム温度：50 ℃ (2min)→(10 ℃ /min)→200 ℃ →(8 ℃ /min)→220 ℃ (3min)→(12 ℃ /min)→280℃(7min)
注入口温度：250℃
試料導入法：スプリットレス方式(60sec)
キャリヤーガス：ヘリウム 10psi→(80psi/min)→30psi(0.5min)→(-80psi/min)→10psi →(0.25psi/min)→16psi(8min)

② 質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）
イオン化電圧：70eV
イオン源温度：270℃
検出法：選択イオン検出法（SIM 法）
測定質量数：表Ⅱ6.2-1 及び表Ⅱ6.2-2 を参考に設定する。
質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.2-1　測定質量数の例

測定対象	測定質量数の例
［対象物質］	
シマジン	201,186,173
チオベンカルブ	100,72,125
ジクロルボス	109,185,79,145,220
フェノブカルブ	121,150,91,77,103
プロピザミド	173,145,109,255
ダイアジノン	137,179,152,304,199
（クロロタロニル）	264
イプロベンホス	91,204,246,288,123
フェニトロチオン	125,277,109,260,79
イソプロチオラン	118,162,189,204,290
イソキサチオン	105,177,77,313,130
クロルニトロフェン	317,287,236,173
EPN	157,169,185,141,323
［内標準物質］	
アントラセン-d_{10}	188
フルオランテン-d_{10}	212
シマジン-d_{10}	211、196、183

表Ⅱ6.2-2　（参考）本法で測定可能なその他の農薬の測定質量数(9)

測定対象	最多同位体分子量	測定質量数		参照する内標準物質
		定量用	確認用	
［対象物質］				
アトラジン	215	200	215	IS-1
アラクロ-ル	269	160	188	IS-1
シマジン	201	201	186	IS-1
エチルパラチオン	291	109	291	IS-2
カルバリル	201	144	115	IS-2
マラチオン	330	173	127	IS-2
ニトロフェン	283	283	202	IS-3
トリフルラリン	335	306	335	IS-1
メトリブジン	214	198	144	IS-1
シペルメトリン（4 成分）	415	163	181	IS-4
エスフェンバレレ-ト	419	125	167	IS-4
フェンバレレ-ト（2 成分）	419	125	167	IS-4
ペルメトリン（2 成分）	390	183	163	IS-4
ビンクロゾリン	285	198	212	IS-1
［内標準物質］				
IS-1 フェナントレン d_{10}	188	188		-
IS-2 フルオランテン-d_{10}	212	212		-
IS-3 クリセン-d_{12}	240	240		-
IS-4 ペリレン-d_{12}	264	264		-

注(8)　DB-5、DB-1、DB-17、SPB-1、SPB-5、SPB-17、NB-1、NB-17、BP-1、BP-17、CP-SIL-5、CBP-1、CBP-17、CBJ-1、CBJ-17 及び Ultra-1 等の名称で市販されている（備考 1）。

注(9)　一例として、参照する内標準物質はメチルポリシロキサン系のカラムによるものを挙げた。

b)　検量線の作成

① 混合標準液（各農薬 10μg/mL）0.1～1mL を全量フラスコ 10mL に段階的に取り、内標準液 200μL を加え、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。別に、空試験としてこれらの標準液に代えてそれぞれ分析に使用する溶媒 1mL を加えたものについて同様の操作を行う。

② ①で調製した標準濃度系列及び空試験の 1～2μL を GC/MS に注入し、c)①～④の操作を行って、測定対象物質の測定質量数のクロマトグラムを記録する。

③ ②で測定した検量線用標準濃度の中間程度のものを選び、測定対象物質ごとに定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を算出する。

④ その他の標準濃度系列の測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を求め、③で求めた測定対象物質の面積比と一致することを確認する。

⑤ 測定対象物質及び内標準（サロゲート）物質のピーク面積を求め、空試験で得た指示値との比で補正し、各測定対象物質の量に対する測定対象物質と内標準（サロゲート）物質のピーク面積比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

c)　試料の測定

① 表Ⅱ6.2-1 に示す測定対象物質の測定質量数を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

② 試験溶液 1～2μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

③ ①で設定した測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2 つ以上の測定質量数のピーク面積比を計算する。

④ 測定対象物質及び内標準（サロゲート）物質の定量用質量数のピーク面積を求める。

⑤ 操作ブランク試験溶液について①～④の操作を行う。試料について④で得たピーク面積を補正する。

d)　同定、定量及び計算

対象物質（サロゲート物質）の有無の確認後、存在する場合は定量を行う。

① 同定

対象物質（サロゲート物質）の定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

② 定量及び計算

得られた各対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求め、次式により乾燥試料当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{試験溶液量}(\text{mL})}{\text{注入量}(\mu\text{L})} \times \frac{1}{\text{W}(\text{g})} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製及び測定

b)溶媒抽出

アセトン抽出液
転溶
5%NaCl水溶液 400mLを入れた1L分液ロート
ジクロロメタン100mL
振とう抽出
振とう機　10分間
ジクロロメタン層
三角フラスコ
水層
ジクロロメタン100mL
振とう抽出
振とう機　10分間
ジクロロメタン層
三角フラスコ
水層
廃棄
脱水
硫酸ナトリウム約30g
濃縮
濃縮器　約5mLまで
ヘキサン 50mL
濃縮
濃縮器　約1mLまで
前処理液

c)固相抽出

アセトン抽出液
濃縮
濃縮器　約10mLまで
転溶
水　250mL
固相抽出
固相カラム※　毎分5～10mLで通水
※　固相カラムは、あらかじめジクロロメタン5mL、
アセトン5mL及び水5mLを順次流して洗浄しておく
洗浄
水10mL
脱水
吸引10分間または遠心分離等
溶出
アセトン3mL　または
アセトン－ヘキサン混合溶液(1+4) 10mL
溶出液
試験管
ヘキサン 5mL
脱水
硫酸ナトリウム
濃縮
窒素ガス 1mLまで
前処理液

6.2.2　有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[a]ピレン

本分析方法は、有機塩素系農薬、ポリ臭化ビフェニル及びベンゾ[*a*]ピレンについて記したものであり対象物質は以下に示すものとする。

α-HCH、*β*-HCH、*γ*-HCH（リンデン）、*δ*-HCH、*p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、メトキシクロル、ケルセン（ディコホル）、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、エンドサルファンⅠ、エンドサルファンⅡ、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、オキシクロルデン、*trans*-ノナクロル、*cis*-ノナクロル、ヘキサクロロベンゼン（HCB）、オクタクロロスチレン、ポリ臭化ビフェニル（PBB）、ベンゾ[*a*]ピレン（B[a]P）

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(1)　測定方法の概要

底質試料から有機溶媒によって農薬類を抽出し、各種カラムクロマトグラフィーにて精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：蒸留水をヘキサンで 2 回洗浄したもの

b)　**アセトン**：残留農薬試験用

c)　**ヘキサン**：残留農薬試験用

d)　**ジエチルエーテル**：残留農薬試験用

e)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用

f)　**塩化ナトリウム**：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 250～450℃で 2～6 時間加熱し、デシケーターで放冷したもの

g)　**5%塩化ナトリウム水溶液**：5%塩化ナトリウム水溶液をヘキサンで 2 回洗浄したもの

h)　**フロリジル**：残留農薬試験用（60/100 メッシュ）を 130℃で 16 時間加熱し、デシケーター中で放冷・保存する。加熱後 2 日以上経ったものは、再加熱して使用する。また、フロリジルは、ロットごとに活性が異なるので、ロットごとに溶出パターンを確認する。なお、市販の大容量フロリジルカートリッジを用いてもよい。

i)　**5%含水シリカゲル**：カラムクロマトグラフ用シリカゲル（和光純薬社製ワコーゲル C－200（備考 1））を 130℃で 15 時間加熱活性化した後、95g を 300mL の褐色共栓（透明摺）付き三角フラスコにはかり取り、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、全量ピペットを用いて水 5mL を滴下して含水させ、密栓して発熱が終了するまで静かに混合する。さらに、振とう機で 30 分間振とうした後、デシケーター（乾燥剤：シリカゲル）中に密栓して 15 時間以上保存したものを使用する。

j)　**亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液**：硫酸水素テトラブチルアンモニウム 3.39g を 100mL の水に溶解させ、20mL のヘキサンを加えて振とうし、有機物除去する工程を 3 回繰り返す。ヘキサンを除いた水層に亜硫酸ナトリウム 25g を溶解し、この飽和溶液を四フッ化エチレン樹脂内張りのねじ口キャップのついた褐色ビンに保存する。この状態で室温で少なくとも 1 ヶ月は安定である。

k)　**ヘリウム**：ヘリウム（純度 99.999%以上）

l)　**窒素**：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級（純度 99.999%以上）

m)　**有機塩素農薬標準液(1mg/mL)**：全ての標準液は、-20℃以下の暗所で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。HCH（*α*-, *β*-, *γ*-, *δ*--体）標準品、*p,p'*-DDT 標準

品、*p,p'*-DDE 標準品、*p,p'*-DDD 標準品、メトキシクロル標準品、ケルセン（ディコホル）標準品、アルドリン標準品、ディルドリン標準品、エンドリン標準品、エンドサルファン標準品、ヘプタクロル標準品、ヘプタクロルエポキシド標準品、クロルデン標準品、ノナクロル標準品、ヘキサクロロベンゼン（HCB）標準品及びオクタクロロスチレン標準品 0.100g をそれぞれ全量フラスコ 100mL に取り、ヘキサンを標線まで加えたもの。

n)　**混合標準液（各農薬 10μg/mL）**：全量フラスコ 100mL に各有機塩素農薬標準液(1mg/mL)1mL を取り、ヘキサンを標線まで加えたもの。同様にアセトンを標線まで加えたものも調製する。

o)　**内標準液（10μg/mL）**：フェナントレン d_{10}、フルオランテン-d_{10}、*p*-ターフェニル-d_{14} の 10μg/mL アセトン溶液を調製する。

p)　**サロゲート溶液（10μg/mL）**：*p,p'*-DDT-$^{13}C_{12}$、HCB-$^{13}C_6$ の 10μg/mL アセトン溶液を調製する(1)。

q)　**ポリ臭化ビフェニル標準液（10μg/mL）**：ポリ臭化ビフェニルは、表Ⅱ6.2-3 に示す臭化ビフェニル、二臭化ビフェニル、三臭化ビフェニル、四臭化ビフェニル、五臭化ビフェニル、六臭化ビフェニル及び十臭化ビフェニルを対象物質とする。市販の標準物質の容量が少ないので、適宜 10μg/mL の標準液を調製する。

表Ⅱ6.2-3　測定対象物質（ポリ臭化ビフェニル（PBB））

同族体	化合物
臭化ビフェニル	2-Bromobiphenyl
	3-Bromobiphenyl
	4-Bromobiphenyl
二臭化ビフェニル	2,2'-Dibromobiphenyl
	2,4-Dibromobiphenyl
	2,5-Dibromobiphenyl
	2,6-Dibromobiphenyl
	4,4'-Dibromobiphenyl
三臭化ビフェニル	2,2',5-Tribromobiphenyl
	2,3',5-Tribromobiphenyl
	2,4',5-Tribromobiphenyl
	2,4,6-Tribromobiphenyl
四臭化ビフェニル	2,2',4,5'-Tetrabromobiphenyl
	2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl
	2,2',5,6'-Tetrabromobiphenyl
	3,3',4,4'-Tetrabromobiphenyl
	3,3',5,5'-Tetrabromobiphenyl
五臭化ビフェニル	2,2',4,5',6-Pentabromobiphenyl
六臭化ビフェニル	2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl
	2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl
	3,3',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl
十臭化ビフェニル	Decabromobiphenyl

注(1)　ヘキサンに溶解しにくい内標準物質は、少量のトルエンに溶解後、ヘキサンで希釈して定容とする。

(3)　器具及び装置

a)　**ガラス器具**：容量 50mL のものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

①　**共栓付遠沈管、分液ロート、ナス型フラスコ、共栓付試験管、カラムクロマトグラフ管等**：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したものを使用する

② **全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したものを使用する

b) **振とう機**

c) **超音波照射器**：超音波洗浄機でもよい。

d) **遠心分離機**：3000rpm で遠心分離可能なもの。定温（約 15℃以下）に保てる機種が望ましい。

e) **濃縮器**：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置。濃縮時おける試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

f) **マイクロシリンジ**

g) **フロリジルカラム**：四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ 30cm、内径 15 mm のカラムクロマトグラフ管にフロリジル 10 g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2 cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 100mL で洗浄する。

h) **シリカゲルカラム**：四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ 30cm、内径 10mm のカラムクロマトグラフ管に 5%含水シリカゲル 5g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 40mL で洗浄する。なお、市販の大容量シリカゲルカートリッジを使用してもよい。

i) **活性炭カラム**：四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ 30cm、内径 10mm のカラムクロマトグラフ管に 2.5%活性炭含有硫酸ナトリウム 10g をアセトン－ヘキサン(3+7)混合溶液で湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、アセトン－ヘキサン(3+7)混合溶液 30mL で洗浄する。

j) **ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）**

① **ガスクロマトグラフ**

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの。

② **質量分析計**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

(4) 前処理操作

a) **抽出操作**

① Ⅱ3.1 の湿試料 20g を 100mL 共栓付遠沈管に取り、サロゲート物質(10ng～100ng)を添加し十分混合して 1 時間放置後、アセトン 50mL を加えて 10 分間振とう抽出する。

② さらに、超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄を回収する。

③ この抽出分離操作を計 3 回行い、抽出液を合わせて 5%塩化ナトリウム溶液 500mL を入れた分液ロート 1L に加える。

④　これにヘキサン 50mL を加え 5 分間振とう抽出する。

⑤　この抽出操作を計 2 回行い、ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器により 5mL まで濃縮して前処理液とする。

b)　クリーンアップ

①　前処理液をフロリジルカラム(2)に負荷し、ヘキサン適当量(3)を毎分 5mL の流速で流下させ第 1 画分(4)を得る。次いで 4%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液 100mL(3)を同様に流下させ第 2 画分を得る。さらに、15%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液 150mL(3)を同様に流下させ第 3 画分を得る。

②　第 1 画分のヘキサン溶液については硫黄の除去(5)のため以下の操作を行う。ヘキサン溶液を濃縮器により 10mL にし、100mL 褐色瓶に移す。これに、亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液 10mL と 2-プロパノール 2mL を加え、密栓して 1 分間以上振とうする。もし一旦内部にできた結晶（亜硫酸ナトリウム）が再び溶解して消えるようであれば、0.1g ずつ亜硫酸ナトリウムの結晶を加えて振とうし、加えた結晶が消えなくなるまで作業を繰り返す。その後、水 5mL を加えて 1 分間以上振とうし、5 分以上静置してから上部のヘキサン層を集め、硫酸ナトリウムで脱水する。

③　各画分は、濃縮器により数 mL 程度に濃縮後、内標準物質を 100～1000ng 添加し、窒素気流で 1mL まで濃縮し試験溶液とする(6)。

c)　操作ブランク試験溶液の調製

試料を用いずに(4)a)及び(4)b)に従って操作を行い、得られた試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。

注(2)　フロリジルカラムクロマトグラフィーに代えて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより以下のようにクリーンアップしてもよい。（ただし、事前に注(3)を参考に混合標準液を添加し、各画分の溶出パターンを確認しておくこと。）

前処理液を 5%含水シリカゲル（5g）に負荷し、ヘキサン適当量を毎分 5mL の流速で流下させ、第 1 画分を得る。次いで、5%アセトン－ヘキサン混合溶液 100mL 及び 30%アセトン－ヘキサン混合溶液 150mL を順次流して第 2、第 3 画分を得る。第 3 画分（30%アセトン－ヘキサン混合溶液）には大量の色素等が溶出するため、第 3 画分は濃縮後、活性炭カラムによるクリーンアップが必要である。

注(3)　フロリジルカラムクロマトグラフィーの溶出パターンの確認法

分析試料と類似の試料を用いてカラムクリーンアップまでの前処理を行って得た濃縮液（5mL）に *p,p'*-DDE、*p,p'*-DDT、ヘプタクロルエポキシド、ディルドリン及びポリ臭化ビフェニルの各異性体の混合標準液（2μg、ヘキサン溶液）を添加する。これをフロリジルカラムに負荷し、最初にヘキサンを毎分 5mL の流速で流して、その溶出液を 20mL ずつ分取して、GC/MS で測定して *p,p'*-DDE が溶出し終わり、*p,p'*-DDT が溶出してこないヘキサン量を求める。*p,p'*-DDE の溶出終了後、溶離液を 4%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液に替えて 100mL 流して *p,p'*-DDT とヘプタクロルエポキシドが溶出し、さらに溶離液を 15%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液に替えて、その 150mL でディルドリンが溶出することを確認する。なお、市販のカートリッジを用いる場合も同様に溶出パターンを確認する。

注(4)　フロリジル（シリカゲル）カラムクロマトグラフィーの第 1 画分（ヘキサン溶液）には、分子状硫黄が溶出してくる。

注(5)　ヘプタクロルの測定を行う必要がない場合は、亜硫酸トリブチルアンモニウムによる硫黄除去作業のかわりに還元銅の粒子を用いてもよい。その場合には、還元銅（有機元素分析用還元銅、60～80 メッシュ）5～10g を加え、1 分間激しくかき混ぜて、硫

酸ナトリウム 10g を充填したガラスカラム（内径 10mm、長さ 300mm）に通してろ過する。

注(6)　各分画を合わせても妨害を受けずに分析できる場合は、合わせて測定してもよい。その場合、最初から 15%ジエチルエーテルーヘキサン混合溶液 150mL を流して単一の試験溶液とする。

(5)　測定

a)　GC/MSの分析条件の設定と機器の調整

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクマトグラフ(GC)

［有機塩素系農薬］

使用カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン(7)
内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm

カラム温度：50℃(1min)→(10℃/min)→280℃(5min)

注入口温度：250℃

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)、1μL 注入

キャリヤーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm／秒

［ポリ臭化ビフェニル］

使用カラム：100%メチルポリシロキサン(8)、内径 0.25mm、長さ 15m、液相膜厚 0.10μm

カラム温度：50℃(1min)→(10℃/min)→300℃（十臭化ビフェニルが流出するまで）

注入口温度：250℃

試料導入法：スプリットレス方式(60sec)、1μL 注入

キャリヤーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm／秒

②　質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：220℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

測定質量数：表Ⅱ6.2-4、表Ⅱ6.2-5 及び表Ⅱ6.2-6 を参考に設定する。

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

注(7)　DB-5、SPB-5、CP-SIL-5 及び Ultra-2 等の名称で市販されている（備考 1）。

注(8)　DB-1、SPB-1、NB-1、BP-1、CBP-1、CBJ-1 及び Ultra-1 等の名称で市販されている（備考 1）。

表Ⅱ6.2-4　対象物質の測定質量数及び保持指標(9)

No.	物質名	CAS Registry Number	PTRI*	測定質量数		
				定量用	確認用	
1	α-ヘキサクロロシクロヘキサン（HCH）	319－84－6	1700	180.9	218.9	182.9
2	β-ＨＣＨ	319－85－7	1748	180.9	218.9	182.9
3	γ-HCH（リンデン）	58－89－9	1767	180.9	218.9	182.9
4	δ-HCH	319－86－8	1822	180.9	218.9	182.9
5	*p,p'*-DDT	50－29－3	2361	235.0	237.0	165.1
6	*p,p'*-DDE	72－55－9	2185	246.0	317.9	316.9
7	*p,p'*-DDD	72－54－8	2275	235.0	237.0	165.1
8	メトキシクロル	72－43－5	2487	227.1	228.1	－
9	ケルセン（ディコホル）	115－32－2	2473	139.0	250.0	111.0
10	アルドリン	309－00－2	1983	262.9	264.9	66.0
11	ディルドリン	60－57－1	2200	79.0	262.9	276.8
12	エンドリン	72－20－8	2245	262.9	81.0	264.9
13	エンドサルファンⅠ	959－98－8	2142	195.0	240.9	338.9
14	エンドサルファンⅡ	33213－65－9	2270	195.0	240.9	338.9
15	ヘプタクロル	76－44－8	1910	271.8	100.0	273.8
16	ヘプタクロルエポキシド	1024－57－3	2064	352.8	354.8	81.0
17	*trans*-クロルデン	5103－74－2	2113	374.8	372.8	236.8
18	*cis*-クロルデン	5103－71－9	2140	374.8	372.8	236.8
19	オキシクロルデン	27304－13－8	－	115.0	386.8	236.8
20	*trans*-ノナクロル	39765－80－5	2146	408.8	406.8	410.8
21	*cis*-ノナクロル	5103－73－1	2302	408.8	406.8	410.8
22	ヘキサクロロベンゼン（HCB）	118－74－1	1705	283.8	285.8	248.8
23	オクタクロロスチレン	29082－74－4	－	379.7	377.7	381.7

*：PTRI=Programmed Temperature Retention Index

注(9)　PTRI は、*n*-アルカンを基準物質とし、液相として 5%フェニルメチルポリシロキサンを用いたときの値である。

表Ⅱ6.2-5　ポリ臭化ビフェニルの測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
臭化ビフェニル	234.0	152.1, 232.0
二臭化ビフェニル	311.9	309.9, 313.9
三臭化ビフェニル	389.8	391.8, 230.0
四臭化ビフェニル	469.7	467.7, 471.7
五臭化ビフェニル	547.6	549.6, 387.8
六臭化ビフェニル	627.5	625.5, 629.5
十臭化ビフェニル	623.5	621.5, 625.5

表Ⅱ6.2-6　サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数

No.	物質名	測定質量数		
		定量用	確認用	
1	*p,p'*-DDT-$^{13}C_{12}$	247.0	249.0	177.1
2	HCB-$^{13}C_6$	289.8	291.8	283.8
3	フェナントレン d_{10}	188.1		
4	フルオランテン-d_{10}	212.1		
5	*p*-ターフェニル-d_{14}	244.2		

b)　検量線の作成

①　混合標準液(各農薬 10μg/mL)0.05～1mL を全量フラスコ 10mL に段階的に取り、内標準（サロゲート）溶液を添加して、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。別に、空試験としてこれらの混合標準液に代えてそれぞれ分析に使用する溶媒 1mL を加えたものについて同様の操作を行う。

②　①で調製した標準濃度系列及び空試験の 1～2μL を GC/MS に注入し、c)の操作を行って、測定対象物質の測定質量数のクロマトグラムを記録する。

③　②で測定した検量線用標準濃度の中間程度のものを選び、測定対象物質ごとに定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を算出する。

④　**その他の**標準濃度系列及び空試験の測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積比を求め、③で求めた測定対象物質の面積比と一致することを確認する。

⑤　測定対象物質及び内標準（サロゲート）物質のピーク面積を求め、各測定対象物質の量に対する測定対象物質と内標準（サロゲート）物質のピーク面積比による関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

c)　試料の測定

①　測定対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数（表Ⅱ6.2-4、表Ⅱ6.2-5 及び表Ⅱ6.2-6 に示す測定質量数(10)）を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

②　(4)b)の試験溶液の 1～2μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

③　①で設定した測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2 つ以上の測定質量数のピーク面積比を計算する。

④　測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積を求める。

⑤　操作ブランク試験溶液について①～④の操作を行う。試料について④で得たピーク面積を補正する。

注(10)　定量用質量数が妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認用質量数を用いて定量を行う。

d)　同定、定量及び計算

測定対象物質（サロゲート物質）の有無の確認後、存在する場合は定量を行う。

①　**同定**

測定対象物質（サロゲート物質）の定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

②　**定量及び計算**

得られた各対象物質と内標準（サロゲート）とのピーク面積比から検量線により、検出量を求め、次式により乾燥試料当たりの試料中の対象物質の濃度を算出する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6)　分析フローシート

a)抽出操作（前処理液の調製）

b)　クリーンアップ（試験溶液の調製）

前処理液

※ フロリジルカラム　フロリジルカラム（※）へ前処理液を負荷

← ヘキサン適当量（事前の溶出パターン試験で確認した量）

流下

- 流下液（第1画分）
  - 濃縮　濃縮器　約10mLまで
  - 濃縮溶液　100mL褐色ビン
  - ← 亜硫酸テトラブチルアンモニウム溶液10mL
  - ← 2-プロパノール2mL
  - 振とう　1分間以上　0.1gずつ亜硫酸ナトリウムの結晶を加え、結晶が消えなくなるまで振とうを繰り返す
  - ← 水5mL
  - 振とう　1分間以上
  - 静置　5分間以上
  - ヘキサン層 ／ 水層（廃棄）
  - 脱水　硫酸ナトリウム
  - 第1画分
- フロリジルカラム
  - ← 4%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液100mL
  - 流下
  - 流下液（第2画分）→ 第2画分
  - フロリジルカラム
    - ← 15%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液150mL
    - 流下
    - 流下液（第3画分）→ 第3画分
    - フロリジルカラム（廃棄）

※
フロリジルカラムに代えてシリカゲルカラムを用いてもよい。
その場合の各画分を得るための溶媒は
第1画分…ヘキサン適当量
第2画分…5%アセトン－ヘキサン混合溶液100mL
第3画分…30%アセトン－ヘキサン混合溶液150mL
とする。
（量については事前に溶出パターン試験で確認する）

c)　測定

6.3　界面活性剤

6.3.1　陰イオン界面活性剤

6.3.1.1　メチレンブルー吸光光度法

(1)　測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。次にメタノールを揮散させた後、残留物を水に溶かし、メチレンブルーを加え、クロロホルムに可溶な錯体を抽出し、分光光度計でその吸光度を測定する。陰イオン界面活性剤の量はドデシル硫酸ナトリウムとして表す。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水

b)　**メタノール**：JIS K 8891 に規定するもの

c)　**ヘキサン**：JIS K 8848 に規定するもの

d)　**フェノールフタレイン指示薬(5g/L)**

e)　**水酸化ナトリウム(10g/L)**：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 1g を水に溶かして 100mL とする。

f)　**硫酸(1+35)**：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。

g)　**クロロホルム**：JIS K 8322 に規定するもの

h)　**メチレンブルー溶液**：メチレンブルー0.1g を水 100mL に溶かす。この溶液 30mL を全量フラスコ 1L に取り、水 500mL、硫酸 6.8mL 及びリン酸二水素ナトリウム 50g を加え完全に溶かしてから水を加え 1L とする。

i)　**リン酸二水素ナトリウム溶液（洗浄用）**：全量フラスコ 1L に水 500mL、硫酸 6.8mL 及びリン酸二水素ナトリウム 50g を加え完全に溶かしてから水を加え 1L とする。

j)　**陰イオン界面活性剤標準液（［$NaO_3SO(CH_2)_{11}CH_3$］1mg/mL）**：ドデシル硫酸ナトリウム［$NaO_3SO(CH_2)_{11}CH_3$］（純度及び平均分子量の分かった市販品を用いる）をその 100%に対して 1.00g を取り、水に溶かして全量フラスコ 1L に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液は、冷暗所に保存する。

k)　**陰イオン界面活性剤標準液（［$NaO_3SO(CH_2)_{11}CH_3$］10μg/mL）**：陰イオン界面活性剤標準液（［$NaO_3SO(CH_2)_{11}CH_3$］1mg/mL)10mL を全量フラスコ 1L に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3)　器具及び装置

a)　**ガラス器具**(1)

①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット**

②　**遠沈管、三角フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管等**

③　**ガラス製ろ過管**：例えば、15cm 程度のカラムクロマトグラフ管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。

b)　**蒸発皿**

c)　**遠心分離機**

d)　**振とう機**

e)　**水浴**

f)　ガラス繊維ろ紙

g)　分光光度計

注(1)　この試験に使用するガラス器具類は、硝酸(1+9)で洗ったものを用いる。分液ロートについては水 100mL を入れ、クロロホルム 10mL、メチレンブルー溶液 25mL を加え 30 秒間振り混ぜた後、静置し、クロロホルム層が着色しないことを確かめ使用する。

(4)　前処理操作

以下に示す a)加熱還流法または b)振とう抽出法により前処理液を調製する。

a)　加熱還流法

①　Ⅱ3.1 の湿試料 20g をはかり取り、これを少量の水を用いて蒸発皿 100mL に洗い入れて、水浴上で蒸発乾固する。

②　残留物にメタノール約 30mL を加え、水浴上で温めながら、ガラス製へらを用いて残留物をよくかき落とした後、300mL 三角フラスコに移す。

③　蒸発皿はメタノール約 10mL を用いてよく洗い、洗液も 300mL 三角フラスコに合わせる。この操作を 3 回繰り返す。

④　300mL 三角フラスコに還流冷却管を取りつけて、水浴上で約 30 分間の加熱還流を行った後、全量を共栓付遠沈管に移し、3000rpm で 5 分間遠心分離を行い、上澄液を 200mL ビーカーに移す。

⑤　遠心分離後の残渣は、メタノール約 60mL を用いて先の三角フラスコに戻し、再び加熱還流を行う。

⑥　全量を共栓付遠沈管に移し、3000rpm で 5 分間遠心分離を行い、上澄液を先の 200mL ビーカーに合わせる。遠心分離後の残渣に少量のメタノールを混和した後、同様に遠心分離を行い、その上澄液もビーカーに合わせる。

⑦　このビーカーを水浴上で蒸発乾固した後、水約 30mL を加え水浴上で約 30 分間加熱溶解する。

⑧　これを全量フラスコ 100mL に移し入れ、ビーカーを少量の水で 2 回洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせ、標線まで水を加えたものを前処理液とする。

⑨　操作ブランク試験として試料と同量の水を用いて、①～⑦までの操作を行う。

b)　振とう抽出法

①　Ⅱ3.1 の試料 20g(2)を共栓付遠沈管 100mL に採取し、メタノール 40mL を加えた後、振とう機で約 10 分間振とう抽出する。

②　共栓付遠沈管を遠心分離機にかけ、3000rpm で 5 分間遠心分離し、メタノール層を分液ロート 200mL に移し替える。

③　共栓付遠沈管にメタノール 40mL を新たに加え、振とう・抽出を 1 回繰り返し、3000rpm で 5 分間遠心分離を行い、メタノール層を、先の分液ロートに合わせる。

④　分液ロートにヘキサン 30mL を加え振とうし、ヘキサン層は捨てる。この操作をさらに 1 回繰り返し(3)、ビーカー200mL に移す。

⑤　このビーカーを水浴上で蒸発乾固した後、水約 70mL 加えて、振とうし、ガラス繊維ろ紙 GF/F でろ過する(4)。

⑥　ガラス繊維ろ紙を 50%メタノール水溶液 5mL で 2 回洗浄し、洗液を合わせる。

⑦　これを全量フラスコ 100mL に移し入れ、ビーカーを少量の水で 2 回洗浄し、洗液を全量フラスコに合わせ、標線まで水を加えたものを前処理液とする。

⑧　操作ブランク試験として試料と同量の水を用いて、①～⑦までの操作を行う。

注(2)　遠心分離により間隙水を必ず除去する。

注(3)　メタノール層をヘキサンで洗浄し、中性成分を除去する。なお、メタノール層に水を添加した後、ヘキサン洗浄すると回収率が若干低下する。

注(4)　水 70mL を添加すると、水に不溶性の成分が生成するためろ過を行う。

(5)　測定

a)　測定条件

分析波長：650nm 付近

b)　検量線

陰イオン界面活性剤標準液(10μg/mL)1～14mL を段階的に分液ロートに取り、水を加えて 100mL とし、以下(5)c)①～⑧の操作を行って、陰イオン界面活性剤の量と吸光度との関係線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理液の適量を分液ロート 200mL［A］に取り、水を加え約 100mL とする。

② フェノールフタレイン指示薬(5g/L)を 3 滴加え、水酸化ナトリウム溶液(10g/L)を滴下して、試験溶液の色を桃色とし、次に桃色が消えるまで硫酸(1+35)を少しずつ加える。

③ クロロホルム 10mL とメチレンブルー溶液 25mL を加え、約 1 分間振とうし、2～3 分静置後、クロロホルム層(5)を分離して、分液ロート 200mL［B］に移す。

④ 分液ロート 200mL［A］に再度クロロホルム 10mL を加え、振とう抽出を 2 回繰り返しクロロホルム層は、分液ロート 200mL［B］に合わせる。

⑤ 分液ロート 200mL［B］にリン酸二水素ナトリウム溶液 50mL を加え 30 秒間振り混ぜ、静置し、クロロホルム層を分離する。

⑥ クロロホルム層を、あらかじめクロロホルムで湿した脱脂綿を詰めたガラス製ろ過管に通して、全量フラスコ 50mL に移し入れる。水層にクロロホルム 5mL を加えて振とうして水層を洗浄する操作を 2 回繰り返し、洗液は同様にガラス製ろ過管を通して、全量フラスコ 50mL に合わせ、クロホルムを標線まで加えたものを試験溶液とする。

⑦ 試験溶液の一部を吸収セルに取り、クロロホルムを対照液として、波長 650nm 付近で吸光度を測定する。

⑧ 操作ブランク試験として、(4)a)⑧または(4)b)⑧の溶液を用い、①～⑩の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中の陰イオン界面活性剤［$NaO_3SO(CH_2)_{11}CH_3$］の量(μg)を求め、次式により乾燥試料当たりの陰イオン界面活性剤の濃度(mg/kg)を算出する。

$$\text{試料濃度}(\mathrm{mg/kg}) = \text{検出量}(\mu\mathrm{g}) \times \frac{100}{\mathrm{v}} \times \frac{1}{\mathrm{W(g)}}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

v ：試験溶液の適量(mL)

注(5)　クロロホルムがエマルジョン状態になったまま分離しない場合は、温水中で温め分離する。

(6)　分析フローシート

a)　加熱還流法

b)　振とう抽出

湿試料
Ⅱ3.1で調製した湿試料20g
遠沈管100mL
※
メタノール40mL
振とう抽出
振とう機　約10分間
遠心分離
3000rpm　5分間
※　2回繰り返し
上澄みのメタノール抽出
液を合わせる
上澄み
分液ロート［A］
残渣
廃棄
ヘキサン30mL
振とう
水層
分液ロート［B］
ヘキサン層
廃棄
ヘキサン30mL
振とう
水層
ビーカー200mL
ヘキサン層
廃棄
蒸発乾固
水浴上
水70mL
振り混ぜ
ろ過
ガラス繊維ろ紙 GF/F
定容
水　全量フラスコ100mL
前処理液

c)　測定

前処理液
分取
適量　分液ロート［A］200mL
水を加えて全量を100mLとする
pH調整
フェノールフタレイン(5g/L)を指示薬とし、水酸化ナトリウム(10g/L)を溶液が微赤となるまで滴下後、硫酸(1+35)を微赤が消えるまで滴下
メチレンブルー溶液 25mL
クロロホルム 10mL
振とう
約1分間
クロロホルム層
分液ロート［B］200mL
※1
水層
分液ロート［A］200mL
クロロホルム 10mL
振とう
約1分間
←合わせる
※1　2回繰り返し、
クロロホルム層を分液ロート［B］に合わせる
クロロホルム層
分液ロート［B］200mL
水層
廃棄
リン酸二水素ナトリウム溶液 50mL
振とう
30秒
クロロホルム層
※2
水層
分液ロート(B)200mL
クロロホルム 5mL
振とう
約1分間
←合わせる
※2　2回繰り返し
クロロホルム層を合わせる
クロロホルム層
水層
廃棄
ろ過
ガラスろ過管　脱脂綿を詰め
クロロホルムで湿らせたもの
定容
クロロホルム　全量フラスコ50mL
試験溶液
吸光度測定

6.3.1.2　直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）

(1)　測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。次に抽出液をグラファイトカーボンブラックカートリッジ（GCB）でクリーンアップする。溶出液を窒素により蒸発乾固させた後、アセトニトリル－水に定容し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水

b)　**メタノール**：JIS K 8891 に規定するもの。残留農薬試験用試薬

c)　**過塩素酸ナトリウム**：高速液体クロマトグラフ用

d)　**アセトニトリル**：高速液体クロマトグラフ用

e)　**溶離液［0.1mol/L 過塩素酸ナトリウム＋アセトニトリル－水混合溶液(50+50)］**：過塩素酸ナトリウム 12.3g をアセトニトリルと水を体積比 50:50 で混合した溶液 1L に溶かしたもの。

f)　**水酸化テトラメチルアンモニウム**：特級

g)　**C_{12}－LAS 標準液(1mg/mL)**：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 100mg を全量フラスコ 100mL に取り、アセトニトリル－水(65+35)(1)を標線まで加える。

h)　**C_{12}－LAS 標準液(10μg/mL)**：C_{12}－LAS 標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 1L に取り、アセトニトリル－水(65+35)を標線まで加える。

i)　**LAS(C_{10}～C_{14} の混合物)標準液(1mg/mL)(2)**：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ソフト型）【標準アニオン界面活性剤】（備考 1）100mg を全量フラスコ 1L に取り、アセトニトリル－水(65+35)を標線まで加える。

j)　**LAS(C_{10}～C_{14} の混合物)標準液**：LAS（C_{10}～C_{14} の混合物）標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、アセトニトリル－水(65+35)を標線まで加える。

注(1)　HPLC/蛍光検出では、メタノールで希釈すると低濃度域で LAS のシグナル位置にピークが現れることがある。

注(2)　市販品の中には、アルキル基が 1 位でベンゼン環に結合したもののみからなる混合標準液も市販されている。しかしこれらは実際に使用されている LAS とは組成が異なるため、HPLC の分離において保持時間が確認できない。

(3)　器具及び装置

a)　**ガラス器具**

①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット**

②　**遠沈管、三角フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管等**

③　**ガラス製ろ過管**：例えば、15cm 程度のカラムクロマトグラフ管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。

b)　**蒸発皿**

c)　**遠心分離機**

d)　**振とう機**

e)　**水浴**

f)　**ガラス繊維ろ紙**

g)　**固相カラム**：グラファイトカーボンブラックカートリッジ（GCB）で充填量 1g のもの。

h)　**高速液体クロマトグラフ**

分離カラム：内径 4.6mm、長さ 25cm のステンレス管にオクタデシルシリル基（ODS）を

化学結合したシリカゲル（粒径 5～10μm）を充てんしたもの、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

検出器：蛍光検出器（励起波長 225nm、蛍光波長 300nm に設定できるもの）または質量分析計

i） **マイクロシリンジ**：10～500μL の液体用のもの。

(4) 前処理操作

6.3.1.1(4)a)または 6.3.1.1(4)b)の操作を行って、前処理液及び操作ブランク試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件の一例

LC、LC/MS の分析条件の設定を行う。LC、LC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① 高速液体クロマトグラフ（HPLC）／蛍光検出器

カラム：ODS（250×3.0mm，5μm）

流速：0.5mL/min

移動相：0.1mol/L-$NaClO_4$（アセトニトリル－水(65+35)）

カラム恒温槽：40℃

注入量：10μL

検出器：蛍光検出器。励起波長（225nm）、蛍光波長（300nm）

② 高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS）

［高速液体クロマトグラフ（HPLC）］

カラム：C8（250×3.0mm，5μm）

流速：0.5mL/min

移動相：A 液 10mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液、B 液アセトニトリル。A/B＝35:65

カラム恒温槽：40℃

注入量：10μL

［質量分析計（MS）］

検出モード：ESI negative

乾燥ガス：N_2（300℃、10L/min）

ネブライザー圧：40psi

フラグメンター電圧：100V

キャピラリー電圧：4,000V

測定質量数：297，311，325，339，353

b) 検量線

LAS（C_{10}～C_{14}の混合物）標準液(3)10μL を LC または LC/MS に注入し、C_{10}、C_{11}、C_{12}、C_{13}及び C_{14}として検出したピークの強度（面積または高さ）とそれぞれの濃度から検量線を作成する。LC のクロマトグラム例を図Ⅱ6.3-1 に、LC/MS のクロマトグラム例を図Ⅱ6.3-2 に示す。

LC は、C_{10}～C_{14} それぞれが、多成分混合されているので、ピークは複雑である。図Ⅱ6.3-1 のクロマトグラムを参考にピーク強度を算出する。

LC/MS では、C_{10}～C_{14}それぞれ 1 ピークのクロマトグラムとなる。（図Ⅱ6.3-2）

LAS 標準液(0.1mg/mL)の 0.2～5mL を段階的に全量フラスコ 1L に取り、メタノールを標線まで加える。作成した標準列の一定量を、高速液体クロマトグラフにマイクロシリンジを用いて注入しクロマトグラムを記録する。炭素数の異なるそれぞれの LAS の量とピーク高さ（またはピーク面積）との関係線を作成する。

注(3)　混合標準液中の C_{10}～C_{14}－LAS 濃度の決定

C_{12}-LAS 標準液と LAS（C_{10}～C_{14} の混合物）標準液（0.1mg/mL）を LC/蛍光検出器で測定し、それぞれのピーク面積を求める。既知の C_{12}－LAS 標準液（10μg/mL）のモル濃度と各ピーク面積値から C_{10}，C_{11}，C_{13}，C_{14}－LAS のモル濃度を計算し（ここでは C_{10}～C_{14} の各 LAS において、アルキル基の長さと結合位置の違いによるベンゼン環への電子供与効果が等しいと仮定している）、分子量をかけて単位を μg/mL などに変換する。計算例を表Ⅱ6.3-1 に示す。

表Ⅱ6.3-1　LAS（C_{10}～C_{14} の混合物）標準液の濃度計算の例

	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
C_{12}-LAS（10μg/mL）のピーク面積	－	－	273.4	－	－
LAS 標準液(0.1mg/mL)のピーク面積	306.6	1017.3	896.7	480.4	156.5
LAS 標準液の濃度（mmol/L）	0.0322	0.1069	0.0942	0.0505	0.0164
LAS 標準液の濃度（μg/mL）	10.3	35.7	32.8	18.3	6.2

c)　試料の測定

① 前処理液の適量を分取し、濃縮器で 5mL 以下になるまで濃縮する。

② これに水 15mL を加え、あらかじめコンディショニング(4)をした固相カラム（GCB カートリッジ）(5)に負荷する。容器内壁を少量のメタノールで 2 回洗浄し、その洗液も負荷する。

③ 固相カラムにジクロロメタン－メタノール混合溶液(70+30)7mL(6)、25mmol/L のギ酸を含んだジクロロメタン－メタノール混合溶液(90+10)7mL(7)を流下させて洗浄する。これらの流下液は廃棄する。

④ 固相カラムに 10mmol/L 水酸化テトラメチルアンモニウムを含むジクロロメタン－メタノール混合溶液(90+10)7mL を流下させ、LAS を溶出させる。

⑤ 溶出液を窒素吹き付けにより乾固させ、アセトニトリル－水（65+35）混合溶液で 1mL に定容し、試験溶液とする。

⑥ 試験溶液の一定量を高速液体クロマトグラフに注入し、クロマトグラム上の炭素数の異なるそれぞれの LAS に相当するピークについて、ピーク面積（またはピーク高さ）を測定する。

⑦ 操作ブランク試験溶液について、①～⑥までの操作を行いピーク面積（またはピーク高さ）を測定し、試験溶液について得たピーク面積を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中の LAS の量を求め、次式により乾燥試料当たりの炭素数の異なるそれぞれの LAS の濃度(mg/kg)を算出する。

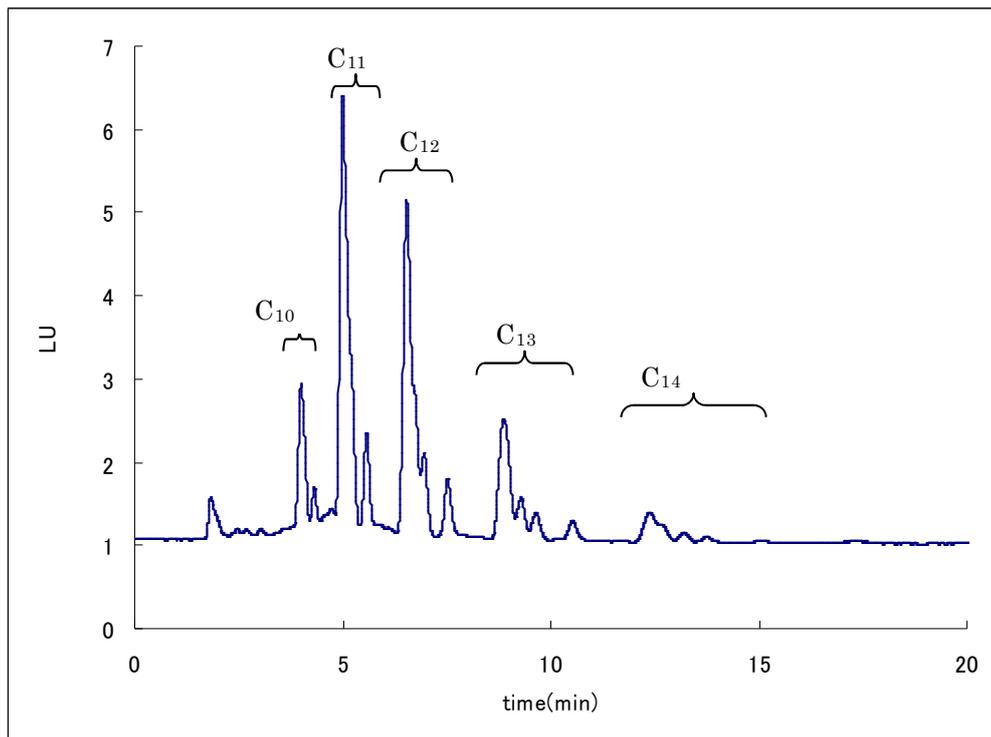
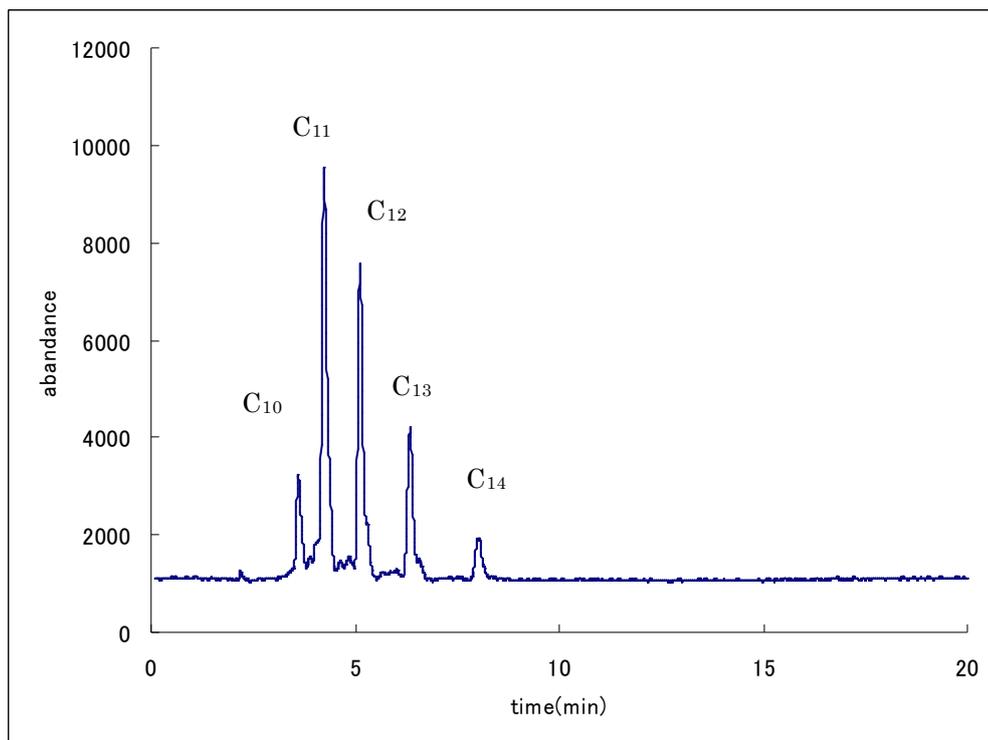
$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量(ng)} \times \frac{\text{試験溶液量(mL)}}{\text{注入量}(\mu\text{L})} \times \frac{100}{\text{前処理液の適量(mL)}} \times \frac{1}{\text{W(g)}}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(4)　ジクロロメタン 10mL、メタノール 10mL、水 10mL を通して、コンディショニングを行う。

注(5)　他に非イオン界面活性剤、そのカルボン酸体を分画できる。

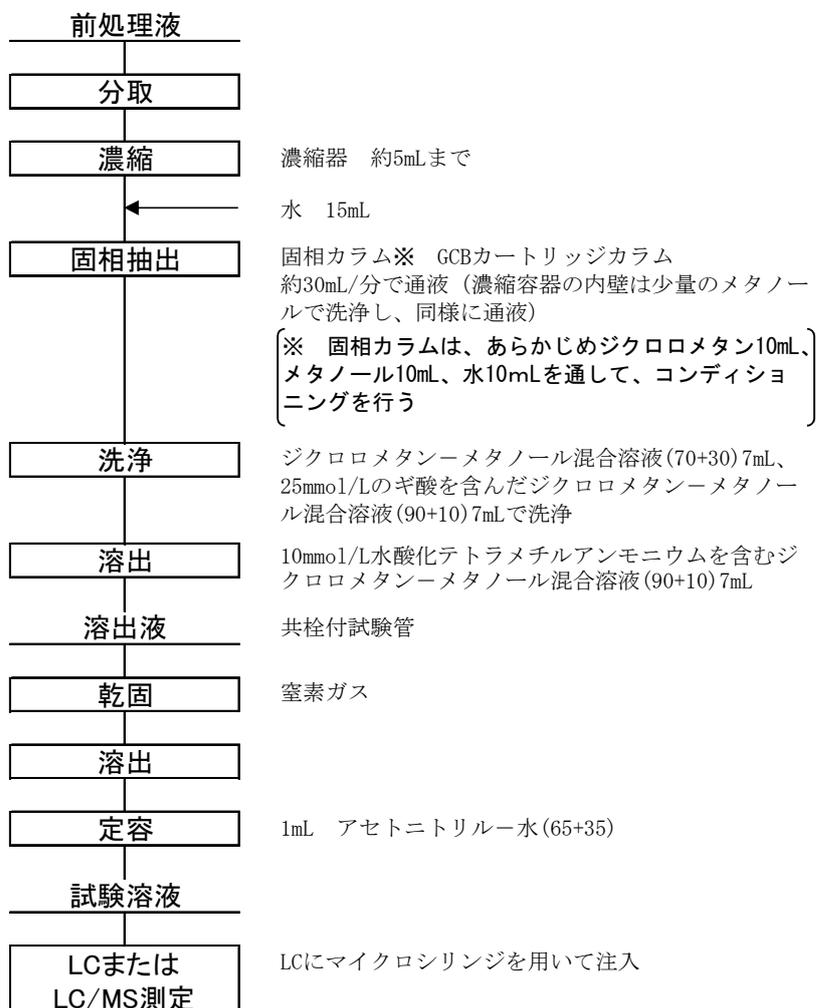
注(6)　この溶液中には、非イオン界面活性剤が含まれる。

注(7)　この溶液中には、非イオン界面活性剤のカルボン酸体が含まれる。

図Ⅱ6.3-1　LC/蛍光検出法測定によるクロマトグラム例
（測定条件：6.3.1.2(5)a)①）

図Ⅱ6.3-2　LC/MS 測定によるクロマトグラム例
（測定条件：6.3.1.2(5)a)②）

(6)　分析フローシート

a)　前処理液の調製

6.3.1.1(6)a)または 6.3.1.1(6)b)による。

b)　測定

6.3.2　非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤として、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤及びノニルフェノールエトキシレート（NPE）の測定方法を記す。前者は非イオン界面活性剤で代表的なポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤を総量的に評価する方法であり、後者はポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤のうち内分泌かくらん化学物質として疑われているノニルフェノール（NP）を原料とするノニルフェノールエトキシレートを測定する方法である。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

6.3.2.1　ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤（臭化水素酸分解法）

(1)　測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。抽出した前処理液を陽イオン、陰イオン交換樹脂、C18 カートリッジカラムで精製した後、臭化水素酸分解を行う。ここで生成した臭化エチレンをガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。非イオン界面活性剤の量はヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして表す。

(2)　試薬

a)　**水**：妨害が生じる場合は、ヘキサンで 2 回洗浄して用いる。

b)　**メタノール**：残留農薬試験用

c)　**酢酸エチル**：残留農薬試験用

d)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用

e)　**塩化ナトリウム**：残留農薬試験用。または JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 250～450℃で 2～6 時間加熱し、デシケーターで放冷したもの

f)　**ヘキサン**：残留農薬試験用

g)　**臭化水素酸**：特級

h)　**酢酸**：特級

i)　**非イオン界面活性剤標準液（［$CH_3(CH_2)_{11}O(CH_2CH_2O)_7H)$］100μg/mL）**：ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル［$CH_3(CH_2)_{11}O(CH_2CH_2O)_7H)$］の 10mg を全量フラスコ 100mL にはかり取り、メタノールを標線まで加える。

j)　**内標準液(10μg/mL)**：内標準物質（*p*-キシレン-d_{10}）10mg を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ヘキサンを標線まで加える。さらにこの 10mL を全量フラスコ 100mL に正確に取り、ヘキサンを標線まで加える。

k)　**陽イオン交換樹脂カートリッジカラム**：市販カートリッジタイプのもの。Sep-Pak Plus Accell CM Cartridges(360mg)等がある（備考 1）。

l)　**陰イオン交換樹脂カートリッジカラム**：市販カートリッジタイプのもの。Sep-Pak Plus Accell QMA Cartridges(360mg)等がある（備考 1）。

m)　**C18 カートリッジカラム**：市販カートリッジタイプのもの。Sep-Pak Plus C18 Cartridges (360mg)等がある（備考 1）。

n)　**ガラス繊維ろ紙**：GF/F（Whatman 社）（備考 1）

o)　**ヘリウム**：ヘリウム（純度 99.999 %以上）

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具

①　全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等

②　遠沈管、三角フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管、アンプル管等

③　ガラス製ろ過管：例えば、15cm 程度のカラムクロマトグラフ管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。

b)　蒸発皿

c)　遠心分離機

d)　振とう機

e)　水浴

f)　ガラス繊維ろ紙

g)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置。濃縮時における試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

h)　アンプル熔閉機

i)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン(またはジメチルポリシロキサン)を 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム。

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

②　質量分析計

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

(4)　前処理操作

6.3.1.1(4)a)または 6.3.1.1(4)b)の操作を行って、前処理液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

使用カラム：キャピラリーカラム　VOCOL　内径 0.32mm、長さ 60m、液相膜厚 3.0μm

カラム温度：50℃(2min)→(10℃／min)→200℃

キャリアーガス：ヘリウム　2mL/min（定流量モード）

注入口温度：150℃

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

②　質量分析計（MS）

インターフェース温度：200℃
イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）
イオン化温度：210℃
測定質量数：表Ⅱ6.3-2 による。

表Ⅱ6.3-2　測定質量数

化合物名	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
臭化エチレン	107	109
［内標準物質］		
p-キシレン-d_{10}	116	

b)　検量線

非イオン界面活性剤標準液(100μg/mL)の一定量を取り、メタノールで希釈し、0.05～5.0μg/mL の標準液を段階的に調製する。この溶液について(5)c)⑤～⑧の操作を行って、臭化エチレンの示すピーク面積と内標準物質のピーク面積の比の関係線を作成する。

c)　試料の測定

① あらかじめメタノール 20mL で洗浄(1)した、陽イオン交換樹脂・陰イオン交換樹脂・C18 カートリッジカラムをこの順で連結したカラムに前処理液を全量負荷する。

② 少量の 50%メタノール水溶液で容器を洗浄し、洗液をカートリッジに負荷する。

③ C18 カートリッジカラムを取り外し、アンプル管をセットした後、メタノール 4mL で溶出させる。

④ ③の溶出液に窒素を吹き付け濃縮・乾固する。

⑤ 臭化水素酸－酢酸(2)混合溶液(1+1)0.5mL を添加し、アンプル管をガスバーナーで熔閉(3)し、乾燥器中で 150℃、2 時間反応させる。

⑥ 冷却後アンプル管内の溶液を 20mL 共栓付試験管に少量の水で洗いながら移し替え、5mL に定容する。

⑦ ヘキサン 1mL と内標準液(10μg/mL)を 20μL 加えて振とう抽出し、十分静置してヘキサン層をパスツールピペットで採取し、試験溶液とする。

⑧ 試験溶液の 1μL を GC/MS に注入し、得られた臭化エチレンの示すピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を求める。

⑨ 試料を用いずに(4)及び①～⑦に従って操作を行い、得られた操作ブランク試験溶液について⑧の操作を行う。試料について⑧で得たピーク面積を補正する

d)　同定、定量及び計算

対象物質の有無の確認後、存在する場合は定量を行う。

①　同定

臭化エチレンの定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

②　定量及び計算

得られた臭化エチレンと内標準物質とのピーク面積比から検量線により、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル濃度に換算し、次式により乾燥試料当たりのヘプタオキシエチレンドデシルエーテルの濃度(mg/kg)を算出する。

$$試料濃度(mg/kg) = 検出量(ng) \times \frac{試験溶液量(mL)}{注入量(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(1)　ブランク値が高くなるためメタノールで洗浄する。

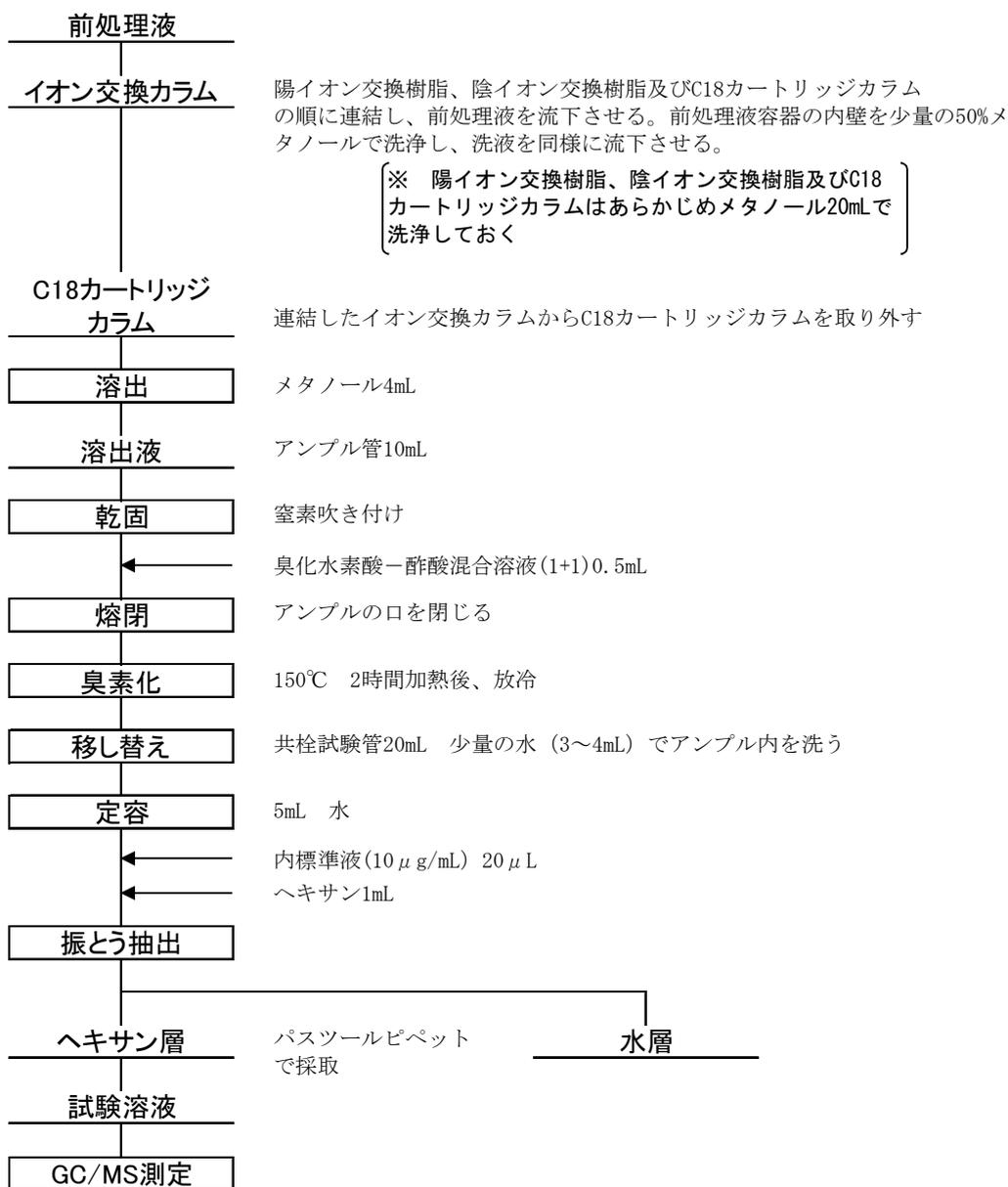
注(2)　酢酸由来のブランクがあるため、開封後時間が経過した試薬は注意が必要である。

注(3)　アンプルの熔閉が不完全な場合、乾燥器中で揮散してしまう。

(6)　分析フローシート

a)前処理液の調製

6.3.1.1(6)a)または 6.3.1.1(6)b)による。

b)　測定

6.3.2.2　ノニルフェノールエトキシレート（高速液体クロマトグラフ法）

(1)　測定方法の概要

試料を蒸発乾固し、残留物にメタノールを加え、加熱還流するか、試料にメタノールを加え、振とう抽出、遠心分離により、界面活性剤を抽出する。その前処理液の一部を分取し、メタノールを添加して、グラファイトカーボンを充填した固相カートリッジに通水捕集し、ジクロロメタン－メタノール混合溶液で溶出、窒素気流中で濃縮後、メタノールに再溶解させ、高速液体クロマトグラフ（HPLC）で測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：蒸留水、JIS K 0557 に規定する A3 の水。目的成分のピークが検出されないもの。たとえば、蒸留水を活性炭カートリッジで処理したもの。

b)　**メタノール**：JIS K 8891 に規定するもの

c)　**ジクロロメタン**：JIS K 8161 に規定するもの

d)　**アセトニトリル**：高速液体クロマトグラフ用

e)　**ノニルフェノールエトキシレート標準液(1)(100μg/mL)**：市販標準品ノニルフェノールエトキシレート（エトキシ基数=1～15）各 100μg/mL メタノール溶液

f)　**ノニルフェノールエトキシレート標準液(1μg/mL)**：ノニルフェノールエトキシレート標準液(100μg/mL)1mL を全量フラスコ 100mL に取り、メタノールを標線まで加える。

g)　**ノニルフェノールジエトキシレート-$^{13}C_2$ 内標準液(1)(1000μg/mL)**：市販標準品ノニルフェノールジエトキシレート-$^{13}C_2$1000μg/mL メタノール溶液

注(1)　林純薬工業から市販されている（備考 1）。

(3)　器具及び装置

a)　**ガラス器具**

①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

②　**遠沈管、三角フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管、ナス型フラスコ、共栓付試験管等**：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

③　**ガラス製ろ過管**：例えば、15cm 程度のカラムクロマトグラフ管に 5cm 程度ガラスウールまたは脱脂綿を詰めたもの。

b)　**蒸発皿**

c)　**遠心分離機**

d)　**振とう機**

e)　**水浴**

f)　**ガラス繊維ろ紙**

g)　**固相カラム**：グラファイトカーボンブラックカートリッジ（GCB）で充填量 1 g のものに、ジクロロメタン 5mL、メタノール 5mL 及び水 10mL を順次穏やかに通し、調製したもの。

h)　**濃縮器**：クデルナダニッシュ濃縮器またはロータリーエバポレーターであって、濃縮時おける試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

i)　**マイクロシリンジ**。

j)　**高速液体クロマトグラフ**

分離カラム：内径 4.6mm、長さ 25cm のステンレス管にオクタデシルシリル基(ODS)を化学結合したシリカゲル（粒径 5～10μm）を充てんしたもの、またはこれと同等の分離性能を有するもの。

検出器：蛍光検出器（励起波長(Ex)225nm、蛍光波長(Em)300nm に設定できるもの）または質量分析計

(4)　前処理操作

6.3.1.1(4)a)加熱還流法 6.3.1.1(4)b)振とう抽出法により前処理液を調製する。

(5)　測定

a)　測定条件

高速液体クロマトグラフの分析条件の設定を行う。高速液体クロマトグラフの分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

NP1EO～NP15EO の測定条件例

カラム：Shodex　Asahipak　GF－310HQ　7.6mm×300mm

溶離液：アセトニトリル(B):水(A)

温度：40℃

測定波長：励起波長(Ex)225nm，蛍光波長(Em)300nm

溶離条件：溶離条件の一例を表Ⅱ6.3-3 に示す。

表Ⅱ6.3-3　溶離条件の例

Time(min)	solvent B(%)	flow rate(mL/min)
0	30	0.6
20	30	0.6
60	50	0.6
70	90	0.8
80	90	0.8
90	30	0.6

b)　検量線

① ノニルフェノールエトキシレート標準液(10μg/mL) 0、0.1～1mL をメスフラスコ 10mL に段階的に取り、それぞれ分析に使用する溶媒を標線まで加える。0.1～1μg/mL 程度の濃度範囲で 0 を含めて 5 段階程度の標準濃度系列を調製する。

② ①で調製した標準濃度系列の 10μL を高速液体クロマトグラフに注入し、ノニルフェノールエトキシレートのクロマトグラムを記録する。

③ ②で測定したノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数ごとにピーク面積を求め、ピーク面積と注入したノニルフェノールエトキシレートの質量から検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 前処理液 50mL を、メタノールを加えて 100mL とする。

② ①の溶液 100mL を固相カラムに吸引または加圧しながら、毎分 50mL で通水する。試料容器を少量のメタノールー水混合溶液(1+1)で洗浄した洗液も、固相カラムに通水する。

③ 固相カラムを水 5mL、メタノール 2mL で洗浄し、約 10 分間吸引または遠心分離等で固相カラムから水分を分離除去する。

④ 固相カラムの上端からジクロロメタンーメタノール混合溶液(4+1)6mL を緩やかに流下し、ノニルフェノールエトキシレートを溶出させ、試験管に受ける。

⑤ 溶出液に窒素を吹き付けて乾固し、メタノール 1mL を正確に加えたものを試験溶液とする。

⑥ 試験溶液の 10μL を高速液体クロマトグラフに注入し、ノニルフェノールエトキシレート

のクロマトグラムを記録する。

⑦　⑥で測定したノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数ごとにピーク面積を求める。

⑧　操作ブランク試験溶液について、①～⑦までの操作を行いピーク面積（またはピーク高さ）を求め、試験溶液について得たピーク面積を補正する。

d)　定量及び計算

検量線から試験溶液中のノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数ごとの量(ng)を求め、乾燥試料当たりのノニルフェノールエトキシレートのエチレンオキサイドの数ごとの濃度(mg/kg)を算出する。ノニルフェノールエトキシレートはそれらの合計とする。

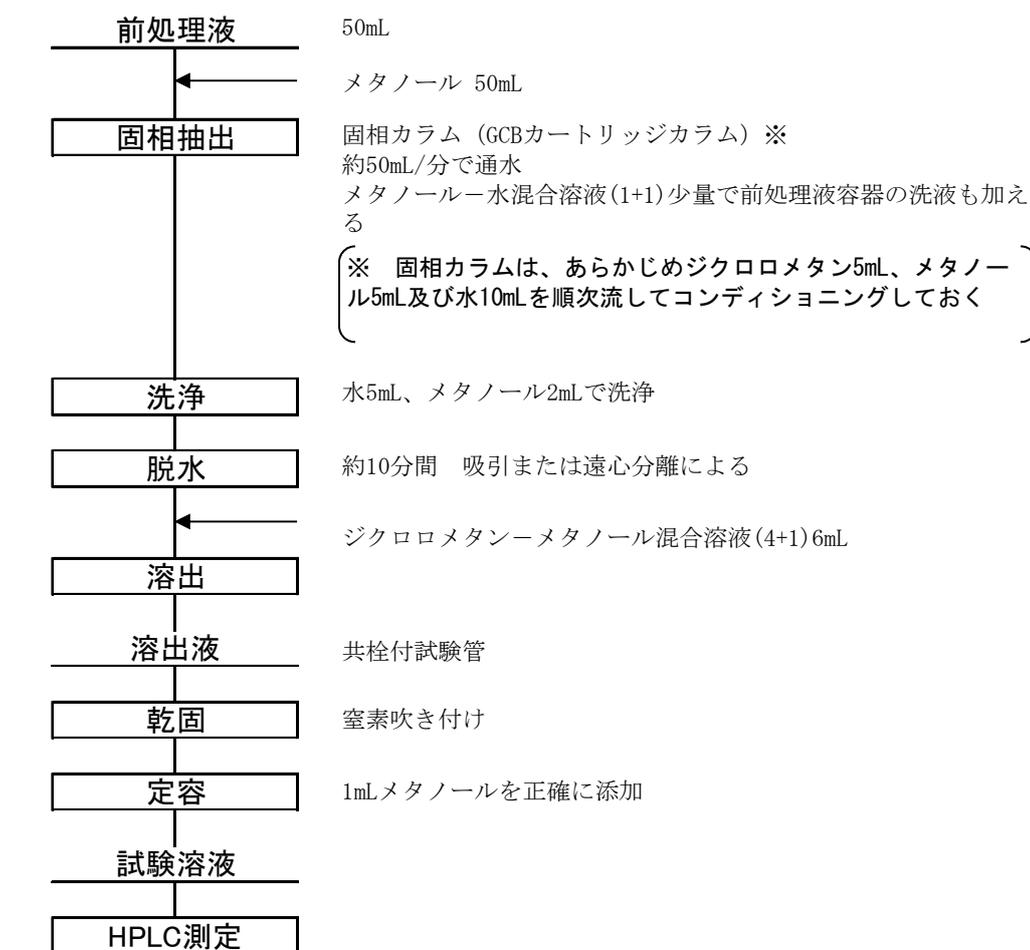
$$\text{試料濃度(mg/kg)} = \text{検出量(ng)} \times \frac{\text{試験溶液量(mL)}}{\text{注入量(}\mu\text{L)}} \times \frac{100}{50} \times \frac{1}{\text{W(g)}}$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6)　分析フローシート

a)　前処理液の調製

6.3.1.1(6)a)または 6.3.1.1(6)b)による。

b)　測定

（参考）高速液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS)法

本法に示す高速液体クロマトグラフ－蛍光検出法では、試料中の共存物質により、ノニルフェノールエトキシレートのシグナルに妨害を与える可能性がある。そのような場合はより選択性の高い LC/MS で確認をすることができる。

MS の条件は機器により異なるが、NP1EO、NP2EO は NP3EO 以上のものと比べてイオン化されにくいため、個別に測定条件を求める必要がある。また、ノニルフェノールエトキシレートは H^{+}、Na^{+}、K^{+}などの付加イオンとして検出される。そのため、測定例ではギ酸ナトリウムを加えて Na 付加イオンとして検出している。

LC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　高速液体クロマトグラフ(HPLC)

カラム：Asahipak GF310HQ

溶離液：アセトニトリル（B）/0.1mM ギ酸ナトリウム（A）

カラム恒温槽温度：40℃

注入量：10μL

溶離条件：溶離条件の例を表Ⅱ6.3-4 に示す

表Ⅱ6.3-4　溶離条件の例

Time(min)	solvent B(%)	flow rate(mL・min^{-1})
0	30	0.6
10	30	0.6
30	50	0.8
35	90	0.8
40	90	0.8

②　質量分析計（MS）

イオン化法：electrospray(positive)

乾燥ガス温度：300℃

乾燥ガス流量：10L/min

ネブライザー圧：50psi

キャピラリー電圧：3,500V

測定質量数：測定質量数を表Ⅱ6.3-5 に示す

表Ⅱ6.3-5　測定質量数

対象物質	m/z［M+Na］$^{+}$	対象物質	m/z［M+Na］$^{+}$
NP1EO	287.2	NP9EO	634.5
NP2EO	331.2	NP10EO	678.5
NP3EO	375.3	NP11EO	722.5
NP4EO	419.3	NP12EO	766.5
NP5EO	463.3	NP13EO	810.6
NP6EO	507.3	NP14EO	854.6
NP7EO	551.4	NP15EO	898.6
NP8EO	595.4		

6.4　ポリ塩化ビフェニル（PCB）

ポリ塩化ビフェニル（PCB）の測定にはガスクロマトグラフ法またはガスクロマトグラフ質量分析法を用いる。

本分析方法では、ガスクロマトグラフのカラムの種類（パックドカラムまたはキャピラリーカラム）と検出器の種類（電子捕獲検出器（ECD）または質量分析計（MS））の組み合わせにより 6.4.1～6.4.4 までの 4 つの方法を記載する。内分泌攪乱化学物質として評価する場合など、精密な調査が必要な場合には、ガスクロマトグラフ質量分析法の 6.4.3 または 6.4.4 を用いる。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

6.4.1　パックドカラム－ガスクロマトグラフ法

(1)　測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてパックドカラム－ガスクロマトグラフ電子捕獲検出器（GC/ECD）で測定する。

(2)　試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと(1)。

a)　**水**：水 1L につきヘキサン 100mL を加えて振り混ぜ 2 回洗浄したもの。

b)　**ヘキサン**：残留農薬・PCB 試験用。またはこれと同等以上のもの。

c)　**エタノール**：残留農薬・PCB 試験用。またはこれと同等以上のもの。

d)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬・PCB 試験用。またはこれと同等以上のもの。使用前に 400℃にて数時間加熱するとよい。

e)　**水酸化カリウム**：JIS K 8574 に規定するもの。またはこれと同等以上のもの。

f)　**銅粉または銅チップ**：銅粉はあらかじめアセトン及びトルエンで洗浄する。銅チップは濃塩酸で表面の酸化皮膜を洗浄した後、水、アセトン、トルエンの順で洗浄する。

g)　**水酸化カリウム－エタノール溶液**：水酸化カリウム 70g をできるだけ少量の水に溶かし、エタノールを加えて 1L として振り混ぜ、ポリエチレン製などの耐アルカリ性容器中で二酸化炭素に触れないようにして 2～3 日間放置したのち、その上澄み液またはろ液を使用する。

h)　**硫酸**：JIS K 8951 に規定するものまたはこれと同等以上のもの。

i)　**硝酸銀**：JIS K 8550 に規定するもの、または同等の品質のもの。

j)　**シリカゲル**：PCB 分析用シリカゲルまたはカラムクロマトグラフ用シリカゲル（63～212μm）をガラス製ビーカー等に入れ、10mm 以下の厚さに広げて 130℃で約 18 時間乾燥した後、デシケーター内で約 30 分間放冷する。洗浄・乾燥後、密閉できる試薬びんに入れ、デシケーター内で保存する。必要に応じて、シリカゲルをメタノール及びトルエンにて順次洗浄を行った後、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥する。

k)　**PCB 混合標準液（GC 測定用）**：試験用 PCB の KC-300、KC-400、KC-500 及び KC-600 (2)を重量比 1:1:1:1 の割合で混合したもの(KC-mix)をヘキサンに溶かし、0.01～1mg/L の濃度となるように調製する(3)。

注(1)　ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が

含まれていないことが確認されれば使用できる。

注(2) 試験用三塩素化ビフェニル及び試験用六塩素化ビフェニルなどは、一般に KC-300、及び KC-600 などの名称で入手できる（備考 1)。

注(3) 試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

(3) 器具及び装置

a) ガラス器具(4)

① 全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等

② 遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管等

b) 減圧ろ過装置

c) 振とう機

d) 濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

e) シリカゲルカラムクロマトグラフ管：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管

f) マイクロシリンジ

g) ガスクロマトグラフ（パックドカラム）

試料導入部：温度を 200～250℃に設定できるもの。

カラム：内径 2～4mm、長さ 1.5～2.0m のガラス製のもの。

カラム充てん物：酸で洗浄した後シラン処理をしたガスクロム Q、クロモソルブ G またはクロモソルブ W（いずれも粒径 150～180μm のもの）に OV-1 または、OV-17 を 1.5～5%被覆したもの。

検出器：電子捕獲検出器（ECD)。

キャリアーガス：(5)99.9vol%以上の窒素またはヘリウムであって、流量を 30～80mL/min としたもの。

注(4) ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(5) ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

(4) 前処理操作

a) 試料の前処理（アルカリ分解及び硫酸処理）

① Ⅱ3.1 の湿試料約 20g を 0.1g の桁まではかり取り、ナス型フラスコ 200mL に採取(6)し、水酸化カリウム－エタノール溶液 50mL を加えて還流冷却管に装着し、沸騰水浴中で約 1 時間加熱分解を行う(7)。

② 還流冷却したまま約 50℃までナス型フラスコ中の分解物を冷却した後、冷却管上部からヘキサン 50mL を加える(8)。還流冷却管からナス型フラスコを取り外し、共栓をつけて激しく振り混ぜた後、静置し室温まで放冷する。

③ ②のナス型フラスコ内の分解液とヘキサンの混合液をガラス繊維ろ紙［例えば GF/A（備考 1)］を用いて減圧ろ過し、ナス型フラスコ内の残渣は、エタノール－ヘキサン(1+1)混合溶液 20mL を加えて激しく振り混ぜて同様に減圧ろ過し、ろ液を合わせる。さらにナス型フラスコ内の残渣をヘキサン 30mL でろ過装置に洗い込む(9)。

④ ③のろ液を分液ロート 300mL に移し、少量のヘキサンでろ液の入っていた容器を洗った洗液を合わせ、水 50mL 加えた後、10 分間振とう抽出し、静置した後、水層を別の分液ロートに移す(10)。この水層に、ヘキサン 50mL を加えて再度振とう抽出し、ヘキサン層を

先の分液ロート 300ml に合わせる。

⑤　④ のヘキサン溶液に、硫酸 50mL を加えて振とう(11)し、静置した後、硫酸層は除去する。この操作をヘキサン層の着色が薄くなるまで繰り返す(12)。

⑥　硫酸処理したヘキサン溶液にヘキサンと同等量の飽和塩化ナトリウム溶液を加えて振とうし、静置したのち水層を除去する。この操作を 3 回繰り返し、ヘキサン溶液を洗浄する。

⑦　⑥で洗浄したヘキサン溶液をガラス製ロート下部にグラスウールを詰め、硫酸ナトリウムを積層したものに通して脱水し、ナス型フラスコ 200mL に移す。これを、ロータリーエバポレーターを用いて 30℃で約 3mL まで濃縮したものを前処理液とする。(13)

b)　シリカゲルカラムクロマトグラフ操作(14)

①　カラムクロマトグラフ管の底部に石英ウールを詰め、シリカゲル 3g、硫酸ナトリウム 6g をヘキサンで湿式充てんする。ヘキサン 200mL を流速 2.5mL/min で流し、充てん物を洗浄する。

②　シリカゲルクロマトグラフ管の液面を硫酸ナトリウム層まで下げ、b)で調製した試験溶液を静かに移し入れ、少量のヘキサンで洗い込み、液面を硫酸ナトリウム層まで下げる。ヘキサン 200mL を流速 1mL/min で流下させて溶出液を得る。

③　次に、溶出液(15)をロータリーエバポレーターを用いて 30℃で約 3mL まで減圧濃縮し、さらにヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素を吹き付けて 1.0mL まで濃縮し、試験溶液とする。

c)　空試験溶液の調製

試料を用いずに a)及び b)の操作を行い、得られた試験溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(6)　水酸化カリウム－エタノール溶液 50mL を加えたときに、試料が完全に浸漬・分解されるように、ナス型フラスコの壁面に試料が付着しないように試料を採取する。なお、有機物量が多いなど、アルカリ分解が十分でない場合は、水酸化カリウム－エタノール溶液の添加量を 100mL にするとともに、以後の分析操作で使用する抽出溶媒、洗浄水等の使用量を 2 倍にして分析を実施する。

注(7)　アルカリ分解中に、ときどきナス型フラスコを振り混ぜて分解を促進する。

注(8)　冷却管に付着した目的成分を回収する目的で加える。添加したヘキサンは、次の抽出操作における抽出溶媒となる。

注(9)　少量ずつ分割して洗い込むことで、残渣中に残存する目的成分を回収する。

注(10)　水とヘキサンの界面に不溶性物質が生じるので、ヘキサン中に残存しないように分液する。

注(11)　硫酸処理では、分液ロート内に残った水と硫酸の反応で発熱するため注意する。

注(12)　硫酸処理によってヘキサン層と硫酸層の分離が良好でない場合、遠心分離による分離が有効である。ガラス製遠沈管に試料を入れ、硫酸を加え、激しく振とうした後、3000rpm で 10 分間遠心分離を行う。遠心分離後、硫酸層をパスツールピペットなどで除去する。ガラス製毛管にフルラン製チューブを接続し、ポンプ吸引を行うと便利である。

注(13)　減圧濃縮では、室内からのコンタミに十分注意をする。

注(14)　硫酸処理の終了した試料をカラムクロマトグラフ操作によってさらに精製する。ここで示すカラムクロマトグラフ操作の展開溶媒の量は参考のため示したものであり、使用する充てん剤や溶媒の種類及び量は標準物質や実試料を用いた試験を行って決める。**［分画試験の方法］**PCB 混合標準液を調製したシリカゲルカラムクロマトグラフ管上部に加え b)②の操作を行い流出液を一定量ずつ分取した流出画分を得る。それぞれ

の流出画分をガスクロマトグラフに注入して PCB の流出開始と終了点を決定する。この操作を 2～3 回繰り返し流出範囲の安定性と回収率を十分に確認しておく。別に PCB 混合標準液に代えてヘキサンを用いて同様に操作を行い、その時の流出範囲における妨害ピークの有無を調べておく。

注(15)　アルカリ分解で底質試料中の硫黄は除去されるが、除去が不十分な場合は、溶出液に還元銅 5～10 g を加えて、1 分間激しくかき混ぜて硫黄を除去後、濃縮する。

(5)　測定

a)　測定条件

GC の分析条件の設定を行う。GC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

試料導入部温度：200～250℃

キャリアヤーガス：窒素またはヘリウム 30～80mL/min

カラム温度：180～250℃

検出器：電子捕獲検出器（ECD)。温度：200～250℃。

b)　試料の測定（ガスクロマトグラフ（パックドカラム））

①　適当な濃度の PCB 混合標準液 5µL をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。

②　得られたクロマトグラムのパターンについて図Ⅱ6.4-1 または図Ⅱ6.4-2 を参考にしてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

③　(4)で得た試験溶液 5µL をマイクロシリンジを用いて PCB 混合標準液と同一条件でガスクロマトグラフに注入する。

④　得られたクロマトグラムのパターンについてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

c)　測定値の算出

PCB 量を次の方法によって算出する。CB_0(%)(16)として表Ⅱ6.4-1 に示したものを用いる。

①　b)②で読んだ各ピーク番号のピークの高さ H_1 を求め、K 値(17)を次式で算出する。

$$K=\frac{CB_0(\%)}{H_1}$$

②　b)④で読んだ各ピーク番号のピーク高さ H_2 から試験溶液中の CB_2(%)を求める。

$$CB_2(\%)=K\times H_2$$

③　試料中の PCB 量(mg PCB/kg)を、次の式によって算出する。

$$P=A\times\frac{B}{C}\times\frac{D}{E}\times\frac{F}{G}$$

ここで、P：試料中の PCB 濃度(mg/kg)

A：PCB 混合標準液の濃度(mg/L)

B：PCB 混合標準液の注入量(µL)

C：試験溶液の注入量(µL)

D：試験溶液の全 CB_2(%)

E：PCB 混合標準液の全 CB_0(%)

F：(4)c)で得られた試験溶液量(mL)

G：試料採取量（試料乾燥物相当量）(g) (18)

なお、次式により、塩素数を異にする PCB の成分比率 CB(%)を求めることができる。

$$CB(\%)=\frac{CB_2(\%)}{TotalCB_2(\%)}\times 100$$

表Ⅱ6.4-1　分離管充てん物 OV－1 及び OV－17 のときの CB_0(%)(19)

OV－1			OV－17		
塩化物	ピーク番号	CB_0(%)	塩化物	ピーク番号	CB_0(%)
Cl_2	1	1.67	Cl_2	1	1.69
Cl_3	2	5.78	Cl_3	2	6.00
	3	2.68		3	3.17
	4	7.57		4	6.60
	5	5.23		5	2.74
Cl_4	6	7.88		6	1.35
	7	4.83		7	8.62
	8	3.30	Cl_4	8	4.86
	9	10.68		9	2.54
	10	2.37		10	2.09
Cl_5	11	5.70		11	8.65
	12	3.16	Cl_5	12	7.05
	13	4.20		13	0.99
	14	1.24		14	3.18
	15	6.44		15	5.42
Cl_6	16	6.16		16	6.35
	17	1.68	Cl_6	17	4.28
	18	4.45		18	4.00
Cl_7	19	3.45		19	4.75
	20	3.15		20	2.82
	21	3.47	Cl_7	21	0.23
	22	1.27		22	2.26
Cl_8	23	1.54		23	1.57
	24	0.29		24	3.30
	25	0.71		25	0.08
	26	0.21		26	2.95
			Cl_8	27	0.28
				28	0.71
			Cl_9	29	0.15
	$\sum CB_0$(%)	99.11		$\sum CB_0$(%)	98.68

注(16)　電子捕獲検出器の相対感度が条件により変動が大きいことから、各種 PCB 混合標準液を用い、図Ⅱ6.4-1 または図Ⅱ6.4-2 のピーク番号、及び表Ⅱ6.4-1 の各ピーク含有率から検量線を作成し、あらかじめ直線性のある測定範囲を決めておく。ここで CB_0(%)は、PCB 混合標準液をガスクロマトグラフ―質量分析計を用いて各ピークの塩素原子数を明らかにし、ガスクロマトグラフ（水素イオン化検出器）のクロマトグラムから PCB の各ピークごとの成分割合を求めたものである。

注(17)　K 値は線源などのガスクロマトグラフ操作条件が異なれば変動する。したがって試料の測定に当たり、必ずそれと同一条件で PCB 混合標準液のガスクロマトグラムから K 値を算出する。

注(18)　Ⅱ4.1 で求めた試料の乾燥減量(%)から乾燥試料の質量を求める。

注(19)　OV-1 のピーク番号 16 は条件により、16(CB_0(%)=2.16)及び 16'(CB_0(%)=4.00)に分離することがある。

表Ⅱ6.4-2 ポリ塩化ビフェニル試験成績表（例）

Sample Information

Sample Name	試料	試料乾燥重量	10.0g		
試料採取量		10.0	g	泥分	1.00
最終溶液量		5.0	mL	希釈倍率	1.0

PCB Calculation Table

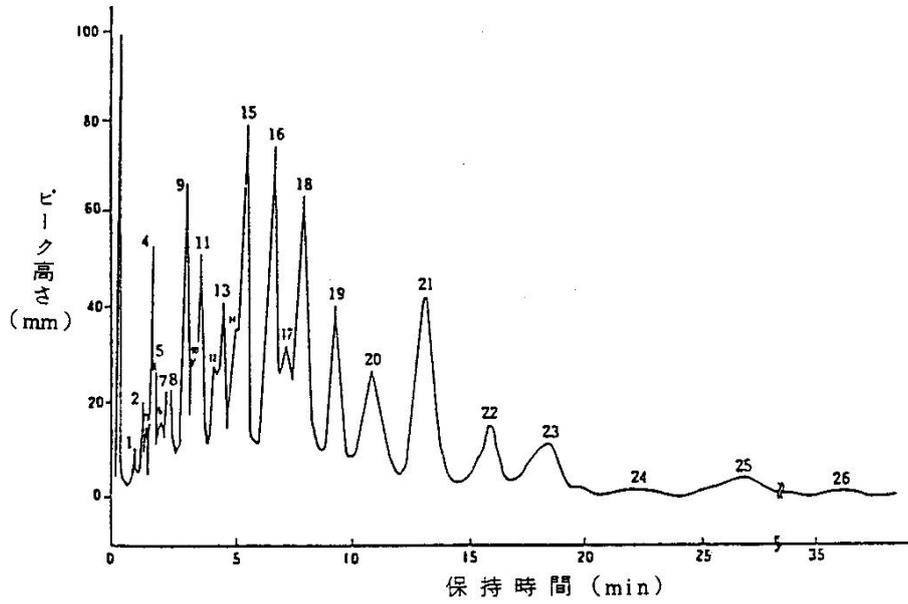
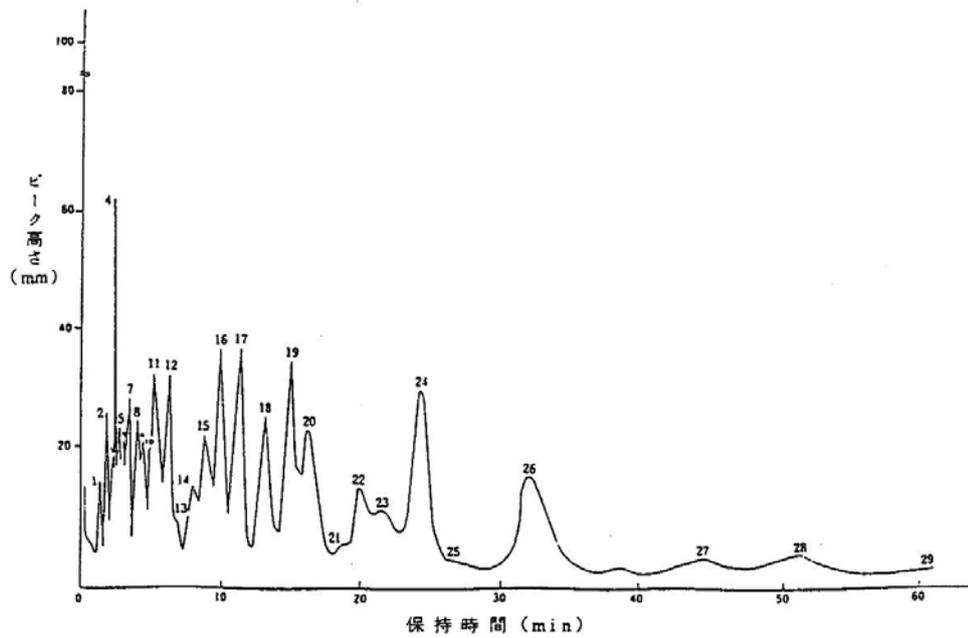
PCB混合標準液の濃度	1.0	mg/L	
PCB混合標準液の注入量		5.0	μL
試験溶液の注入量	5.0	μL	

塩化物	ピーク番号	K	標準液		試料		
			CB_0	H_1	H_2	CB_1	CB(%)
		CB_0 / H_1				K x H_2	
Cl_2	1	0.084	1.67	20.0	3.0	0.25	0.97
Cl_3	2	0.231	5.78	25.0	0.0	0.00	
	3	0.122	2.68	22.0	0.0	0.00	
	4	0.085	7.57	89.0	9.0	0.77	
	5	0.122	5.23	43.0	2.0	0.24	3.91
Cl_4	6	0.239	7.88	33.0	16.0	3.82	
	7	0.107	4.83	45.0	18.0	1.93	
	8	0.063	3.30	52.0	17.0	1.08	
	9	0.098	10.68	109.0	33.0	3.23	
	10	0.049	2.37	48.0	11.0	0.54	41.11
Cl_5	11	0.068	5.70	84.0	36.0	2.44	
	12	0.077	3.16	41.0	16.0	1.23	
	13	0.063	4.20	67.0	20.0	1.25	
	14	0.023	1.24	54.0	11.0	0.25	
	15	0.046	6.44	140.0	64.0	2.94	31.49
Cl_6	16	0.048	6.16	129.0	50.0	2.39	
	17	0.029	1.68	57.0	10.0	0.29	
	18	0.040	4.45	111.0	37.0	1.48	16.14
Cl_7	19	0.051	3.45	67.0	12.0	0.62	
	20	0.072	3.15	44.0	4.0	0.29	
	21	0.046	3.47	75.0	10.0	0.46	
	22	0.049	1.27	26.0	2.0	0.10	5.68
Cl_8	23	0.091	1.54	17.0	2.0	0.18	
	24	0.073	0.29	4.0	0.0	0.00	
	25	0.079	0.71	9.0	0.0	0.00	0.70
Cl_9	26	0.105	0.21	2.0	0.0	0.00	0.00
	Total		99.11			25.81	100.00

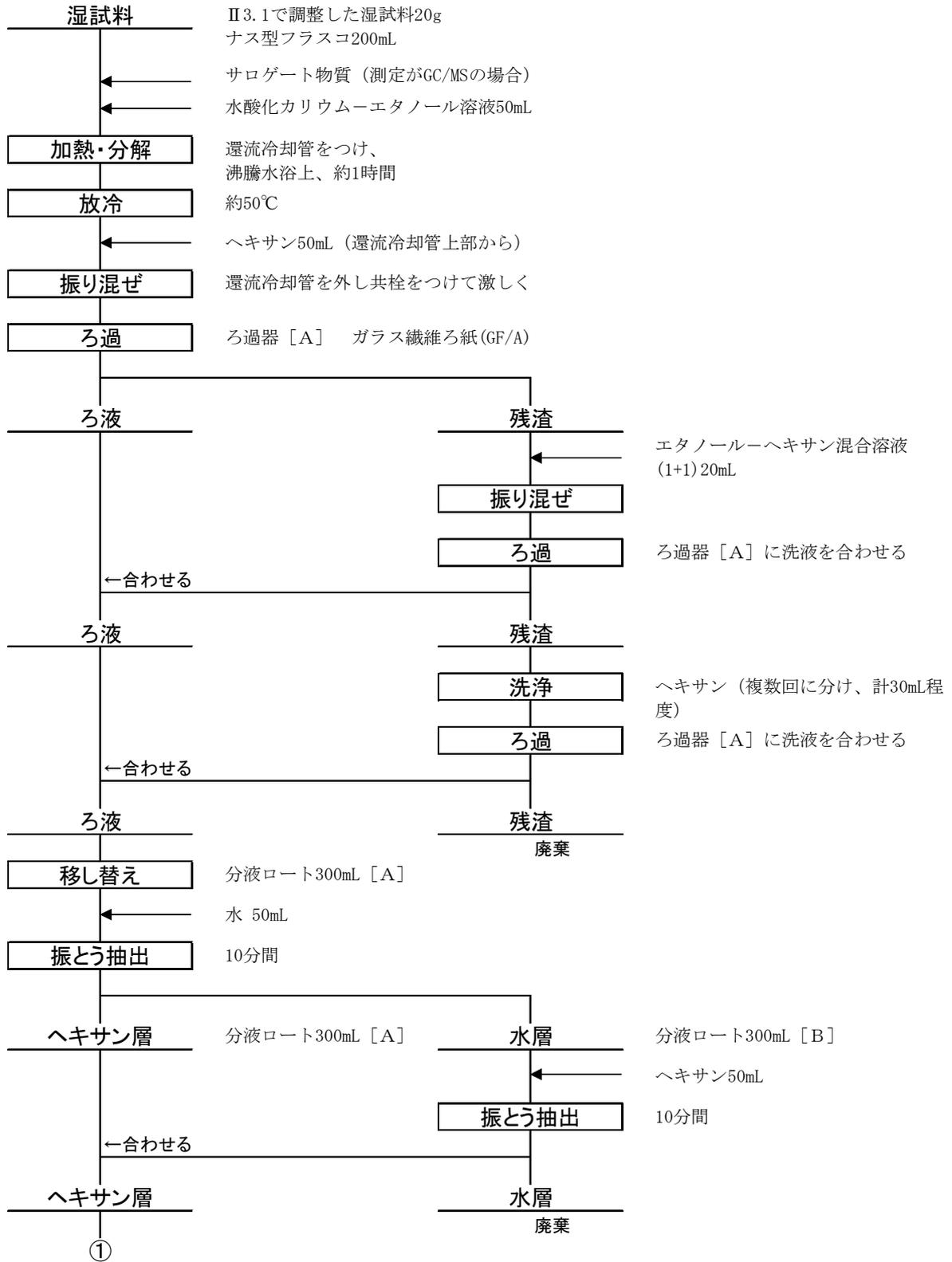
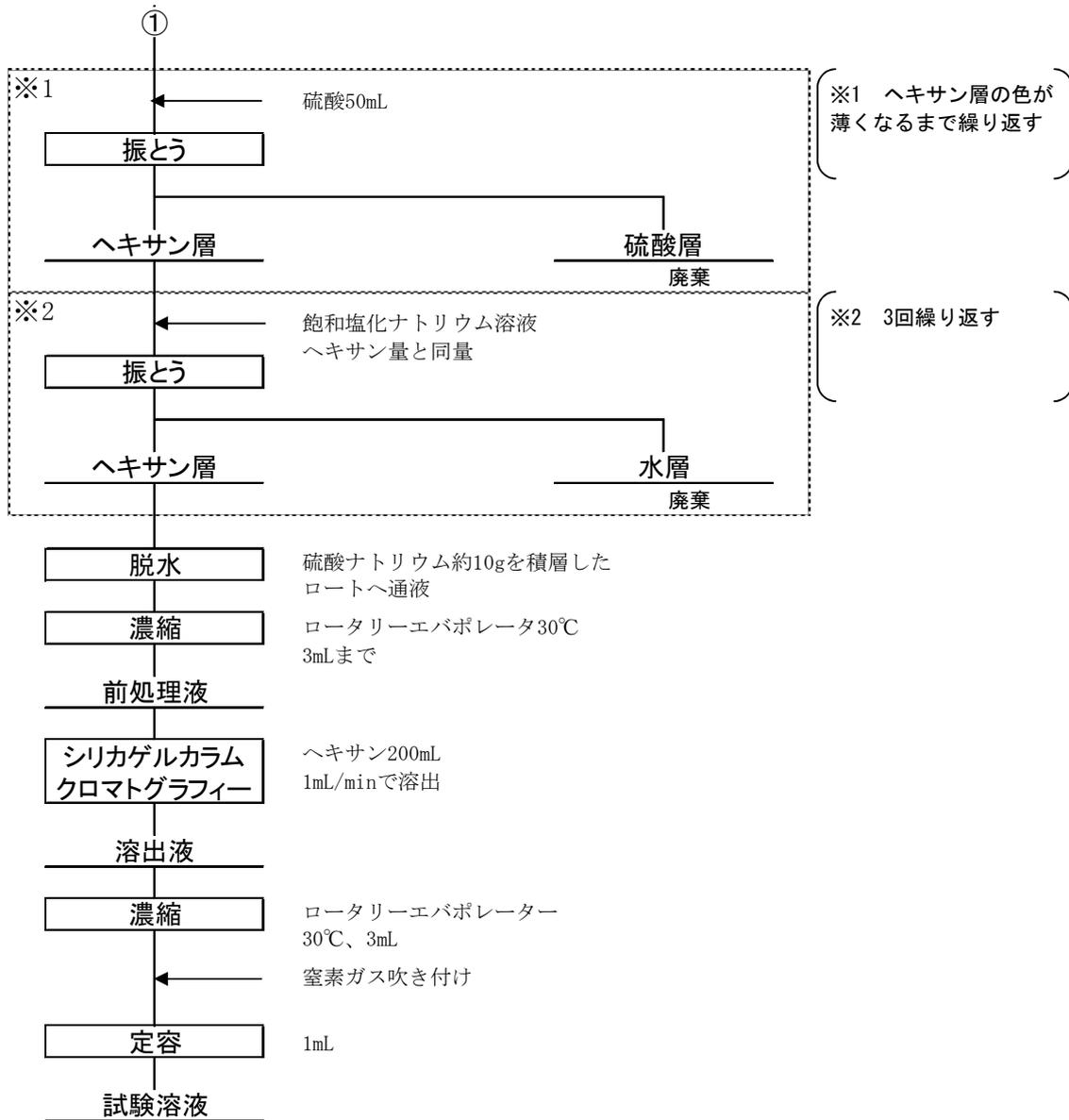
※ この成績表（例）は、乾燥試料10gを用いて、試験溶液から5.0μLを取り、ガスクロマトグラフに注入して測定した場合の例である。この時のPCB混合標準液の濃度は1mg/L、注入量5.0μL(2ng)である。これによると、試料中のPCB濃度は次のように求められる。

試料中のPCB濃度(mg/kg)

$$= \text{PCB混合標準液の濃度} \times \frac{\text{標準液の注入量}}{\text{試験溶液の注入量}} \times \frac{\text{Total } CB_2}{\text{Total } CB_0} \times \frac{\text{試験溶液量}}{\text{試料乾燥重量}} \times \text{希釈倍率}$$

$$= 1.0 \times \frac{5.0}{5.0} \times \frac{25.81}{99.11} \times \frac{5.0}{10} \times 1.0 = 0.13$$

図Ⅱ6.4-1　分離管充てん物の被覆にOV－1を用いたときのクロマトグラム

図Ⅱ6.4-2　分離管充てん物の被覆にOV－17を用いたときのクロマトグラム

(6)　分析フローシート

a)-1　試験溶液の調製

a)-2　試験溶液の調製（続き）

①

※1

硫酸50mL

振とう

ヘキサン層　／　硫酸層（廃棄）

※1　ヘキサン層の色が薄くなるまで繰り返す

※2

飽和塩化ナトリウム溶液
ヘキサン量と同量

振とう

ヘキサン層　／　水層（廃棄）

※2　3回繰り返す

脱水　硫酸ナトリウム約10gを積層したロートへ通液

濃縮　ロータリーエバポレータ30℃
3mLまで

前処理液

シリカゲルカラムクロマトグラフィー　ヘキサン200mL
1mL/minで溶出

溶出液

濃縮　ロータリーエバポレーター
30℃、3mL

窒素ガス吹き付け

定容　1mL

試験溶液

b)　測定

6.4.2　キャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ法

(1)　測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラム－ガスクロマトグラフ電子捕獲検出器（GC/ECD）で測定する。

(2)　試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと(1)。

a)　**水**：6.4.1(2)a)による。
b)　**ヘキサン**：6.4.1(2)b)による。
c)　**エタノール**：6.4.1(2)c)による。
d)　**硫酸ナトリウム**：6.4.1(2)d)による。
e)　**水酸化カリウム**：6.4.1(2)e)による。
f)　**銅粉または銅チップ**：6.4.1(2)f)による。
g)　**水酸化カリウム－エタノール溶液**：6.4.1(2)g)による。
h)　**硫酸**：6.4.1(2)h)による。
i)　**硝酸銀**：6.4.1(2)j)による。
j)　**シリカゲル**：6.4.1(2)j)
k)　**PCB 混合標準液（GC 測定用）**：6.4.1(2)k)による。

注(1)　ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

(3)　器具及び装置

a)　**ガラス器具**(2)
　①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**
　②　**遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管等**
b)　**減圧ろ過装置**
c)　**振とう機**
d)　**濃縮器**：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置
e)　**シリカゲルカラムクロマトグラフ管**：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管
f)　**マイクロシリンジ**
g)　**ガスクロマトグラフ（キャピラリーカラム）**

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～60m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol %以上）(3)を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節できるもの。

カラム槽温度：初期温度は試験溶液及び標準溶液の溶媒沸点よりも 10～20℃程度低く設定（たとえばヘキサンで 50～60℃）し、1 分保った後、280℃まで 2～20℃/min で昇温できるもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラ

ム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保てるもの。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温できるもの。

注(2)　ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(3)　ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

(4)　前処理操作

6.4.1(4)による。

(5)　測定

a)　測定条件

GC の分析条件の設定を行う。GC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン

内径 0.25 mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm

カラム温度：120℃(1min)→(20℃/min)→160℃→(2℃/min)→220℃→(5℃/min)→280℃

注入口温度：250℃

試料導入法：スプリットレス方式(1min)

注入量：2μL

流速：1.6mL/min

検出器：電子捕獲検出器（ECD）。320℃（メイクアップガス：窒素 30mL/min）

b)　試料の測定（ガスクロマトグラフ（キャピラリーカラム））

①　適当な濃度の PCB 混合標準液 1～2μL をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフに注入する。

②　得られたクロマトグラムのパターンについて図Ⅱ6.4-3 を参考にしてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

③　(4)c)で得た試験溶液の適量(1～2μL)をマイクロシリンジを用いて PCB 混合標準液と同一条件でガスクロマトグラフに注入する。

④　得られたクロマトグラムのパターンについてピーク番号ごとにピーク高さを読み取る。

c)　測定値の算出

①　PCB 量をパックドカラム法と同様に算出する。CB_0(%)として表Ⅱ6.4-3 に示したものを用いる。

②　使用したガスクロマトグラフあるいはカラムの違いにより、表Ⅱ6.4-3 に示したピークが得られない場合がある(4)。得られたピークのパターンと表Ⅱ6.4-3 に示したピークの割合とを比較検討する。

③　重なっているピークがある場合は CB_0(%)を合わせて、計算に用いる。

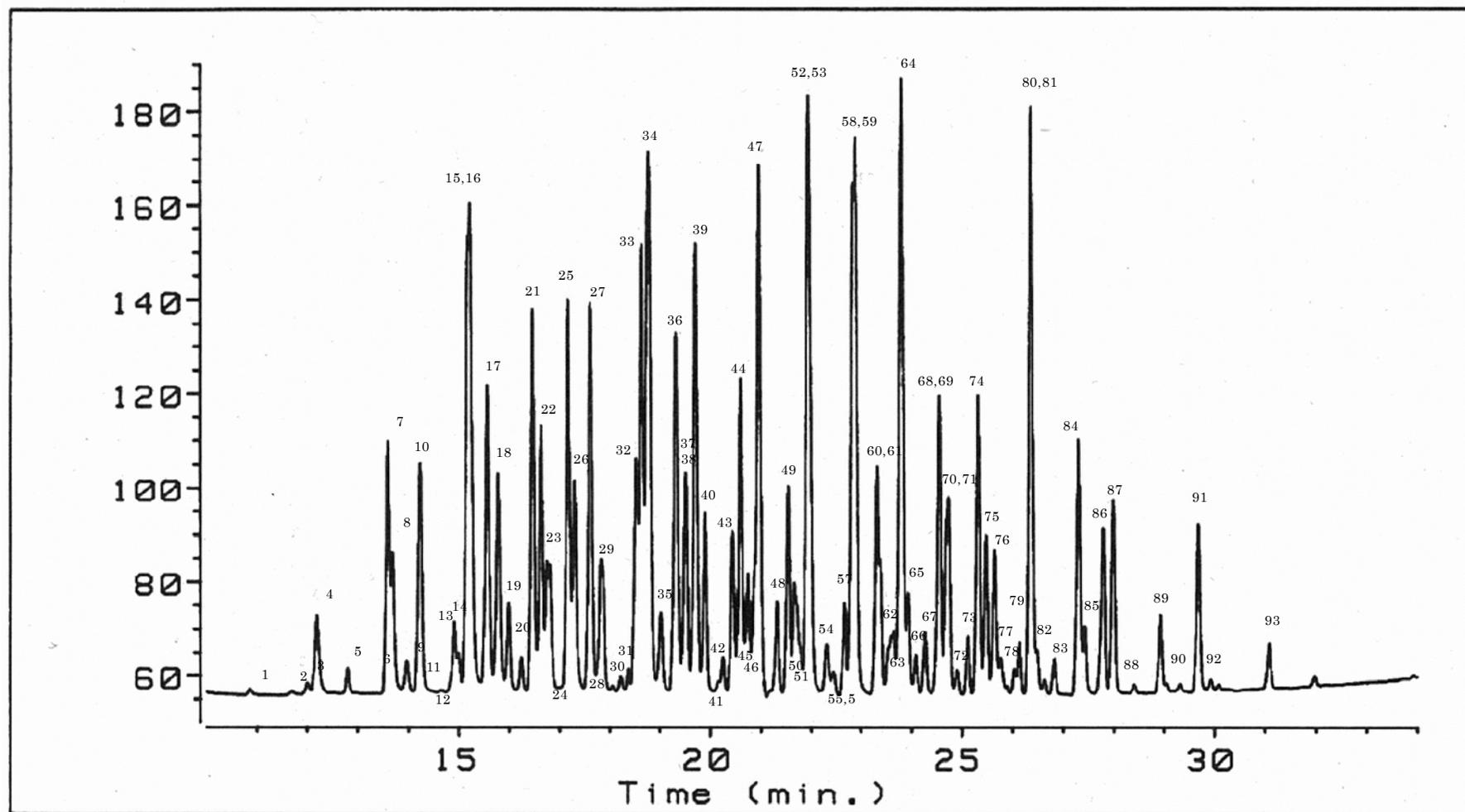
④　標準液のクロマトグラムにピークが見当たらない場合は、そのピークに該当する CB_0(%)をトータルから差し引いて計算を行う。

注(3)　GC カラムの長さ、内径、液相の種類、膜厚、劣化具合、あるいは GC オーブンの昇温条件、キャリアガスの種類や流速、メイクアップガスの流量、使用する機器などにより、PCB 異性体の溶出パターン（ピークの出現状態）は異なり、各ピークの

CB0(%)が変化する。このため、実試料の測定前に、それぞれの測定条件で KC-mix を用い、各ピークの CB0(%)を求めておく必要がある。

表Ⅱ6.4-3　キャピラリーカラム（5%フェニルメチルシリコン）を用いたときの CB_0%

ピークNo.	CB_0%	IUPAC No.			ピークNo.	CB_0%	IUPAC No.		
1	0.928	#10	#4		48	0.338	#82		
2	0.131	#7	#9		49	1.086	#151		
3	0.371	#6			50	0.802	#135	#144	#124
4	2.145	#8	#5		51	0.195	#147	#107	#109~~8~~
5	0.341	#19			52	3.409	#123	#139	#149
6	0.034	#12	#13		53	2.350	#118		
7	3.597	#18			54	0.170	#134		
8	1.762	#15	#17		55	0.091	#114		
9	0.262	#24	#27		56	0.077	#131	#133	#122
10	2.160	#16	#32		57	0.437	#146		
11	0.015	#34			58	3.786	#153		
12	0.033	#29	#54		59	2.033	#105	#132	
13	0.518	#26			60	0.847	#141		
14	0.224	#25			61	0.848	#179		
15	3.165	#31			62	0.129	#137		
16	2.904	#28			63	0.408	#176	#130	
17	2.710	#20	#33	#53	64	3.874	#164	#163	#138
18	1.306	#22	#51		65	0.430	#158		
19	0.467	#45			66	0.135	#129		
20	0.189	#46			67	0.275	#178		
21	3.692	#52			68	0.066	#175	#166	
22	1.948	#49			69	1.775	#187		
23	1.330	#47	#48		70	0.848	#162	#183	
24	0.030	#35			71	0.458	#128		
25	2.604	#44			72	0.119	#167		
26	1.738	#59	#37	#42	73	0.198	#185		
27	2.521	#41	#64	#71	74	1.511	#174		
28	0.029	#96			75	0.739	#177		
29	0.442	#40	#103	#57	76	0.820	#156	#202	#171
30	0.089	#67			77	0.209	#173	#157	#201
31	0.110	#63			78	0.182	#172		
32	1.535	#74	#94		79	0.033	#197		
33	3.678	#70			80	2.952	#180		
34	5.437	#102	#66	#95	81	0.153	#193		
35	0.414	#91	#55		82	0.047	#191		
36	2.189	#56	#60		83	0.122	#200		
37	0.504	#92			84	1.271	#170	#190	
38	0.809	#84			85	0.032	#198		
39	3.490	#101	#90		86	0.656	#199		
40	1.077	#99			87	0.790	#196	#203	
41	0.037	#119			88	0.027	#189		
42	0.142	#83	#78		89	0.276	#208	#195	
43	0.887	#86	#97		90	0.020	#207		
44	1.614	#87	#115	#117	91	0.546	#194		
45	0.459	#85			92	0.024	#205		
46	0.656	#136			93	0.111	#206		
47	3.453	#77	#110	#154	合計	99.881			

「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル（第 2 版）」（平成 22 年 6 月）より。

図Ⅱ6.4-3　キャピラリーカラム（5%フェニルメチルシリコン）を用いたときのクロマトグラム

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

6.4.1(6)a)による。

b)　測定

6.4.3　キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ四重極形質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラムーガスクロマトグラフ四重極形質量分析計で測定する。

(2)　試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと(1)。

a)　**水**：6.4.1(2)a)による。

b)　**ヘキサン**：6.4.1(2)b)による。

c)　**エタノール**：6.4.1(2)c)による。

d)　**硫酸ナトリウム**：6.4.1(2)d)による。

e)　**水酸化カリウム**：6.4.1(2)e)による。

f)　**銅粉または銅チップ**：6.4.1(2)f)による。

g)　**水酸化カリウムーエタノール溶液**：6.4.1(2)g)による。

h)　**硫酸**：6.4.1(2)h)による。

i)　**硝酸銀**：6.4.1(2)i)による。

j)　**シリカゲル**：6.4.1(2)j)による。

k)　**PCB 標準液の調製（GC/MS 測定用）**：表Ⅱ6.4-5、表Ⅱ6.4-6 に対象物質、表Ⅱ6.4-7 にサロゲート物質を示す。サロゲート物質は各塩素数 1 つずつ選定すれば、表Ⅱ6.4-7 に示す以外の物質でもよい。対象物質及びサロゲート物質が溶液以外の場合は、0.010g を正確にはかり取り、ヘキサンを加えて正確に 100mL とし、100μg/mL の標準原液を調製する。次に、標準原液をヘキサンで適宜希釈混合して所定の濃度の混合標準液を作成する。これと市販の混合標準液をさらに混合して最終混合標準液を調製する(2)。全ての標準原液及び標準液は、暗所-20℃以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。

l)　**シリンジスパイク**：多環芳香族炭化水素の重水素ラベル化物（ペリレン-d_{12}）。光分解するので保存には留意する。

注(1)　ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

注(2)　試料に添加する混合標準液は、アセトンで調製する。

表Ⅱ6.4-5　対象物質（PCB）Wellington Laboratories の BP-WD に含まれる PCB

PCB Congener	IUPAC No.	PCB Congener	IUPAC No.
2-Chlorobiphenyl	1	2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl	155
4-Chlorobiphenyl	3	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	169
2,6-Dichlorobiphenyl	10	2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl	188
4,4'-Dichlorobiphenyl	15	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	189
2,2',6-Trichlorobiphenyl	19	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	202
3,4,4'-Trichlorobiphenyl	37	2,3,3',4,4',5,5',6-Octachlorobiphenyl	205
2,2',6,6'-Tetrachlorobiphenyl	54	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl	206
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	77	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl	208
2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphenyl	104	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl	209
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	126		

表Ⅱ6.4-6　対象物質（PCB）Wellington Laboratories の BP-MS に含まれる PCB

PCB Congener	IUPAC No.
Monochlorobiphenyl	1, 3
Dichlorobiphenyl	4, 8, 10, 15
Trichlorobiphenyl	18, 19, 22, 28, 33, 37
Tetrachlorobiphenyl	44, 49, 52, 54, 70, 74 ,77, 81
Pentachlorobiphenyl	87, 95, 99, 101, 104, 105, 110, 114, 118, 119, 123, 126
Hexachlorobiphenyl	128, 138, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 158, 167, 168, 169
Heptachlorobiphenyl	170, 171, 177, 178, 180, 183, 187, 188, 189, 191
Octachlorobiphenyl	194, 199, 201, 202, 205
Nonachlorobiphenyl	206, 208
Decachlorobiphenyl	209

表Ⅱ6.4-7　サロゲート物質（PCB）

PCB Congener	IUPAC No.
4-Chloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	3
4,4'-Dichloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	15
2,4',5-Trichloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	31
2,2',5,5'-Tetrachloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	52
2,3',4,4',5-Pentachloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	118
2,2',4,4',5,5'-Hexachloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	180
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	194
2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	206
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachloro［$^{13}C_{12}$］biphenyl	209

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具(3)

①　全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等

②　遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管等

b)　減圧ろ過装置

c)　振とう機

d)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

e)　シリカゲルカラムクロマトグラフ管：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマ

トグラフ管

f)　マイクロシリンジ

g)　ガスクロマトグラフ[4]**（キャピラリーカラム）**：6.4.2(3)g)による。

h)　質量分析計（四重極形）

インターフェース（セパレータ部）温度：150～280℃に制御できるもの。

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70eV

注(3)　ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(4)　ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

(4)　前処理操作

6.4.1(4)の操作で、試料採取後、サロゲート物質(10～100ng)を添加し、以後 6.4.1(4)の操作を行う。

(5)　測定[5]

a)　測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

使用カラム：5%フェニルメチルシリコンまたは 100%メチルシリコン等
内径 0.25mm、長さ 30m、液層膜厚 0.25μm

カラム温度：60℃(2min)→(20℃/min)→160℃→(5℃/min)→300℃(5min)

注入口温度：250℃

試料導入法：スプリットレス方式(90sec)

キャリアーガス：ヘリウム

②　質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化（EI）法

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：280℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

測定質量数：表Ⅱ6.4-8 による

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.4-8　対象物質の測定質量数[6]

測定物質	測定質量数	
	定量イオン	確認イオン
［対象物質］		

塩化ビフェニル	188.0	190.0, 152.0
二塩化ビフェニル	222.0	224.0, 152.0
三塩化ビフェニル	256.0	258.0, 186.0
四塩化ビフェニル	289.9	291.9, 293.9
五塩化ビフェニル	325.9	323.9, 327.9
六塩化ビフェニル	359.8	361.8, 357.8
七塩化ビフェニル	393.8	395.8, 397.8
八塩化ビフェニル	429.8	427.8, 431.8
九塩化ビフェニル	461.7	463.7, 465.7
十塩化ビフェニル	497.7	499.7, 495.7
［サロゲート物質］		
塩化ビフェニル（4-Chloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	200.1	202.1
二塩化ビフェニル（4,4'-Dichloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	234.0	236.0
三塩化ビフェニル（2,4',5-Trichloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	268.0	270.0
四塩化ビフェニル（2,2',5,5'-Tetrachloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	302.0	304.0
五塩化ビフェニル（2,3',4,4',5-Pentachloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	335.9	337.9
六塩化ビフェニル（2,2',4,4',5,5'-Hexachloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	371.9	373.9
七塩化ビフェニル（2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	405.8	407.8
八塩化ビフェニル（2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	439.8	441.8
九塩化ビフェニル（2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	473.8	475.8
十塩化ビフェニル（2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachloro$[^{13}C_{12}]$biphenyl）	509.7	511.7
［シリンジスパイク］		
ペリレン-d_{12}	264.2	

b)　検量線

感度係数法（RF）により試料を定量する。分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上の標準液 1～2μL を測定し、次式から RF を求める。RF の相対標準偏差が、15%以下の場合は、平均 RF を用いて試料を定量する。毎測定時の試料測定前に、検量線の中間濃度の標準液を測定して感度係数法で定量し、得られた定量値が注入標準液濃度の±15%以内であるなら、平均 RF をそのまま用いて試料を定量する。±15%を外れた場合は、全ての標準液を測定し直して新たな平均 RF を求めて試料の定量を行う。

$$\mathrm{RF} = \frac{\mathrm{As} \times \mathrm{Cis}}{\mathrm{Ais} \times \mathrm{Cs}}$$

ここで、As：対象物質の測定イオンのピークの面積
Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積
Cis：検量線標準液中のサロゲート物質量（ng）
Cs：検量線標準液中の対象物質量（ng）

c)　試料の測定

GC/MS 性能評価、SIM の感度確認及び RF 確認後、測定用試験溶液 1～2μL を GC に注入して測定を行う(8)。測定時 8 時間ごとに検量線の中間濃度の標準液を測定し、その RF が平均 RF の±15%以内であることを確認する。もし、この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、RF を確認して測定を再開する。

d)　同定

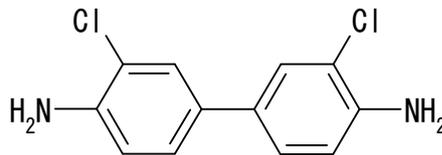
①　PCB の同定（工業的に利用された PCB のパターンが見られる場合）

表Ⅱ6.4-5 及び表Ⅱ6.4-6 に示した PCB 溶出 window 決定混合物(5% phenyl methyl siloxane)は、PCB の IUPAC 番号#1、#3、#10、#15、#19、#37、#54、#77、#104、#126、#155、#169、#188、#189、#202、#205、#206、#208、#209 の各異性体を含んでいる。

これらの異性体混合物は、GC カラムとして、5% phenyl methyl siloxane を用いて測定した場合の、各塩化物の中で最初と最後に溶出する異性体のリストである。4 塩化物を例に上げると、4 個ともオルト位に塩素が置換した 2,2',6,6'-異性体（IUPAC 番号:#54）と、コプラナ PCB として有名な、オルト位に塩素を持たない 3,3',4,4'-異性体（IUPAC 番号:#77）が、GC クロマトグラム上では最初と最後のピークとなる。従って、クロマトグラムの最初と最後の PCB 異性体溶出ウインドウの外側に存在するピークは、定量するべきピークではない。PCB 異性体溶出ウインドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば、物質が存在していると見なす。PCB 異性体は、高塩素化 PCB と溶出範囲が重複するため、同定時には塩素が脱離したフラグメントイオン(M-70)に注意する。

②　特定の PCB が見られる場合

①で「PCB 異性体溶出ウインドウの範囲に入るピークで、対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば、物質が存在していると見なす。」としている。この条件を満たし定量すると、底質や浸出水中から極端に高い値を示す異性体が検出される場合がある。2 塩化物の PCB で、IUPAC 番号#11 であるが高く検出される場合がある。これは 3,3'-ジクロロベンジジン由来により、生じる異性体（3,3'-ジクロロビフェニル）と見られる。3,3'-ジクロロビフェニルは PCB の製品にはほとんど含まれておらず、ガスクロマトグラフによる測定では、保持時間が微妙に異なるため、定量されていないことが多い。

この異性体が全 PCB に対して極端に高い値に検出された場合には、別途 IUPAC 番号#11 の標準品を用いて、同定・定量すべきである。可能であれば、混合標準液として、調製しておくことが望ましい。その他、同定・定量方法は、他の異性体と同様である。

3,3'-ジクロロベンジジン

③　サロゲート物質の同定

定量イオン及び確認イオンのピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンのピーク強度が検量線に登録された定量イオンとの相対強度と±20%以下であれば、物質が存在していると見なす。

e)　定量

本分析法では、次の方法で塩素数ごとの PCB 濃度及び総 PCB 濃度を求める。

同一塩素数の PCB の定量イオン（通常分子イオン）のイオン強度に大きな差がないとして，標準液に含まれる同一塩素数の全異性体の平均 RF を用いて、その塩素数の PCB 濃度を計算する。具体的には表Ⅱ6.4-6 に示した Wellington Laboratories の BP-MS を用いて、BP-MS に含まれる塩素数ごとの平均 RF を用いて同一塩素数をもつ異性体の濃度を求める。

f)　計算法

RF を用いて、次式から検出量(ng)を求める。

$$\text{検出量(ng)} = \frac{\mathrm{As} \times \mathrm{Cis}}{\mathrm{Ais} \times \mathrm{RF}}$$

ここで、As : 対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais：サロゲート物質の測定イオンのピーク面積
Cis：試料に添加したサロゲート物質量(ng)

$$濃度(\mu g/kg)=\frac{検出量(ng)}{W(g)}$$

ここで、W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(5)　四重極形 MS での測定を基本とするが、妨害を受けて正確な測定ができない場合は、高分解能 MS を使用するか、妨害がなくなるまでクリーンアップを行う。

注(6)　定量イオンが妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認イオンを用いて定量を行う。

注(7)　試料中に七～十塩化ビフェニルが大量に含まれてサロゲートの測定を妨害する場合は、サロゲート物質の測定イオンを変更すること。

注(8)　試料間の汚染を防止するため、高濃度の試料測定後は溶媒を測定するなどして、前試料の影響が無いことを確認する。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

6.4.1(6)a)による。

b)　測定

試験溶液

キャピラリーカラムー
GC／MS（四重極型）
測定

6.4.4　キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ高分解能形質量分析法

(1)　測定方法の概要

試料のアルカリ分解処理を行い、PCB 以外の油脂分や有機化合物等をけん化処理してから、その他の未分解の有機化合物をヘキサンで抽出する。次に、ヘキサン抽出液を硫酸処理し、シリカゲルカラムでクリーンアップしてキャピラリーカラムーガスクロマトグラフ高分解能形質量分析計で測定する。

(2)　試薬類

全ての試薬類には、PCB の測定分析に影響を及ぼす妨害成分が含まれていないことが要求される。使用に先立って確認試験を行うこと(1)。

a)　**水**：6.4.1(2)a)による。

b)　**ヘキサン**：残留農薬・PCB 試験用またはダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

c)　**エタノール**：残留農薬・PCB 試験用またはダイオキシン類分析用またはそれと同等以上のもの。

d)　**硫酸ナトリウム**：6.4.1(2)d)による。

e)　**水酸化カリウム**：6.4.1(2)e)による。

f)　**銅粉または銅チップ**：6.4.1(2)f)による。

g)　**水酸化カリウムーエタノール溶液**：6.4.1(2)g)による。

h)　**硫酸**：6.4.1(2)h)による。

i)　**硝酸銀**：6.4.1(2)i)による。

j)　**シリカゲル**：6.4.1(2)j)による。

k)　**PCB 標準液の調製（GC/MS 測定用）**：6.4.3(2)k)による。

m)　**シリンジスパイク**：6.4.3(2)l)による。

注(1)　ここで示す等級以外の試薬でも、精製により PCB の測定分析に影響を及ぼす成分が含まれていないことが確認されれば使用できる。

(3)　器具及び装置

a)　**ガラス器具**(2)

①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**

②　**遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、還流冷却管等**

b)　**減圧ろ過装置**

c)　**振とう機**

d)　**濃縮器**：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

e)　**シリカゲルカラムクロマトグラフ管**：内径 10mm、長さ 300mm のガラス製カラムクロマトグラフ管

f)　**マイクロシリンジ**

g)　**ガスクロマトグラフ**(4)**（キャピラリーカラム）**：6.4.2(3)g)による。

h)　**質量分析計（高分解能形）**

質量分離方式：二重収束型とする。

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：イオン源は、温度を 160～300℃に保つことができ、電子衝撃イオン化法（EI 法）が可能で、イオン化電圧を 25～70eV 程度に制御可能なもの。検出法として選択イオン検出法（SIM 法）が可能であり、必要な測定質量数のチャンネル数と感度の関係から考え

て SIM 法における周期を最大 1 秒以下にできるもの。

注(2)　ガラス器具類については、あらかじめヘキサンで洗浄し、乾燥したものを用いる。

注(3)　ガス供給源から GC までの距離が離れている場合、GC 直前にガス精製装置などを装着するとよい。

(4)　前処理操作

6.4.3(4)による。

(5)　測定

a)　測定条件

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコンなど(4)

内径 0.20mm、長さ 25m、液相膜厚 0.33μm

カラム温度：130℃(1min)→(20℃/min)→220℃→(5℃/min)→300℃(保持)

注入口温度：280℃

試料導入法：スプリットレス方式（60～90sec）

②　質量分析計（MS）

分解能：10,000 以上（10%谷）

イオン化法：電子衝撃イオン化（EI）法

イオン化電圧：25～70eV

イオン化電流：500～1000μA

イオン源温度：280～300℃キャリアーガス：ヘリウム（25psi）

検出法：ロックマス方式による選択イオン検出法（SIM 法）

対象物質等の測定イオン：表Ⅱ6.4-9 及び表Ⅱ6.4-10 参照

質量分析計の調整：質量分析計に質量校正用標準物質（PFK）を導入し、質量校正用プログラムにより、マススペクトルパターン、分解能（10,000 以上、10%谷）等を測定目的に応じて所定の値に校正(5)する．質量校正結果を測定結果とともに保存する．

表Ⅱ6.4-9　ロックマス質量数

ロックマス 1	168.9888	ロックマス 3	318.9792
ロックマス 2	230.9856	ロックマス 4	442.9729

表Ⅱ6.4-10　対象物質の測定イオン

測定物質	測定質量数	
	定量イオン	確認イオン
［対象物質］		
一塩化ビフェニル	188.0393	190.0364
二塩化ビフェニル	222.0003	223.9974
三塩化ビフェニル	255.9613	257.9587
四塩化ビフェニル	289.9224	291.9195
五塩化ビフェニル	323.8834	325.8805
六塩化ビフェニル	359.8415	361.8386
七塩化ビフェニル	393.8025	395.7996
八塩化ビフェニル	427.7636	429.7606
九塩化ビフェニル	461.7246	463.7216
十塩化ビフェニル	497.6826	499.6797
［サロゲート物質］		
一塩化ビフェニル（4-Chloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	200.0795	202.0766
二塩化ビフェニル（4,4'-Dichloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	234.0406	236.0376
三塩化ビフェニル（2,4',5-Trichloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	268.0016	269.9986
四塩化ビフェニル（2,2',5,5'-Tetrachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	301.9626	303.9597
五塩化ビフェニル（2,3',4,4',5-Pentachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	335.9237	337.9207
六塩化ビフェニル（2,2',4,4',5,5'-Hexachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	371.8817	373.8788
七塩化ビフェニル（2,2',3,4,4',5,5'-Heptachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	405.8428	407.8398
八塩化ビフェニル（2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	439.8038	441.8008
九塩化ビフェニル（2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	473.7648	475.7619
十塩化ビフェニル（2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachloro[$^{13}C_{12}$]biphenyl）	509.7229	511.7199
［シリンジスパイク］		
ペリレン d_{12}	264.169	

b)　検量線

6.4.3(5)b)による。

c)　試料の測定

6.4.3(5)c)による。

d)　同定

①　PCB の同定

6.4.3(5) d)①による。

②　サロゲート物質の同定

6.4.3(5) d)②による。

e)　定量

6.4.3(5)e)による。

f)　計算法

6.4.3(5)f)による。

注(4)　DB-5、SPB-5、CP-SIL-5、HT8、HT8-PCB など（備考 1）

注(5)　ロックマスに使用する PFK の質量数における分解能のみでなく、測定する全質量数の範囲における分解能を確認すること。また、実際の測定質量数における加速電圧における分解能も確認すること。

(6)　分析フローシート

a)　試験溶液の調製

6.4.1(6)a)による。

b)　測定

6.5　有機スズ化合物

本分析方法は、有機スズ化合物について記したものである。

6.5.1　プロピル誘導体化法

ここで、有機スズ化合物とは、次に挙げる物質を示す。
トリブチルスズ（TBT）化合物、トリフェニルスズ（TPT）化合物

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(1)　測定方法の概要

試料に同位体標識した有機スズ化合物をサロゲート物質として添加後、塩酸酸性メタノール－酢酸エチル混合溶媒で抽出し、さらに酢酸エチル－ヘキサンで再抽出後、陰イオン及び陽イオン交換樹脂を用いてクリーンアップを行う。さらに臭化プロピルマグネシウムでプロピル化を行いガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）またはガスクロマトグラフ炎光光度検出器（GC/FPD）で測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：蒸留水、超純水、試薬水、ヘキサン洗浄水など、有機スズ化合物の保持時間に相当する位置にピークを生じないもの
b)　**ヘキサン**：残留農薬試験用
c)　**アセトン**：残留農薬試験用
d)　**メタノール**：残留農薬試験用
e)　**エタノール**：残留農薬試験用
f)　**ジエチルエーテル**：残留農薬試験用
g)　**酢酸エチル**：残留農薬試験用
h)　**シクロヘキサン**：試薬特級以上で、有機スズ化合物の保持時間に相当する位置にピークを生じないもの
i)　**硫酸、塩酸**：JIS K 8951 および JIS K 8180 に規定するもの
j)　**塩化ナトリウム**：残留農薬 PCB 試験用。または JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 250～450℃で 2～6 時間加熱し、デシケーターで放冷したもの
k)　**硫酸ナトリウム**：試薬特級または PCB 分析用
l)　**臭化プロピルマグネシウム溶液**(1)：2mol/L　臭化プロピルマグネシウムテトラヒドロフラン溶液
m)　**陰イオン交換樹脂**：市販カートリッジタイプのもの(2)。使用する直前に 0.2mol/L 水酸化ナトリウム 10mL、水 20mL、エタノール 20mL を流して調製する。
n)　**陽イオン交換樹脂**：市販カートリッジタイプのもの(3)。使用する直前に 1mol/L 塩酸 10mL、水 20mL、エタノール 20mL を流して調製する。
o)　**フロリジルミニカラム**：内径 10mm、長さ 25mm のカラムにカラムクロマトグラフィ用合成ケイ酸マグネシウム 0.9g を充填したもの、またはこれと同等の性能を有するもの(4)。
p)　**トリブチルスズ化合物標準品**：トリブチルスズクロリドを 99%以上含むもの
q)　**トリフェニルスズ化合物標準品**：トリフェニルスズクロリドを 99%以上含むもの
r)　**トリブチルスズクロリド-d_{27} 標準品**：トリブチルスズクロリド－d_{27} を 99%以上含むもの
s)　**トリフェニルスズクロリド-d_{15} 標準品**：トリフェニルスズクロリド－d_{15} を 99%以上含むも

の

t) **テトラブチルスズ-d_{36}標準品**：テトラブチルスズ－d_{36}を 99%以上含むもの

u) **混合標準液(0.1μg/mL)**：トリブチルスズ化合物標準品及びトリフェニルスズ化合物標準品 10mg を個別に全量フラスコ 100mL へ取り、ヘキサンを標線まで加えて、各 100μg/mL の標準液を調製する(5)。各 100μg/mL の標準液からそれぞれ 1mL を全量フラスコ 10mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、有機スズ化合物（塩化物）10μg/mL を含む混合標準液を調製する。また、混合標準液をヘキサンで希釈し、1μg/mL 及び 0.1μg/mL の混合標準液とする(6)。

v) **サロゲート混合溶液(0.1μg/mL)**：トリブチルスズクロリド-d_{27} 標準品及びトリフェニルスズクロリド-d_{15} 標準品をそれぞれ 10mg 全量フラスコ 100mL に取り、ヘキサンを標線まで加えて、各 100μg/mL のサロゲート標準液を調製する。各 100μg/mL のサロゲート標準液 1mL を全量フラスコ 10mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、各サロゲート物質 10μg/mL を含む混合溶液を作成する。この溶液をアセトンで 100 倍希釈し、0.1μg/mL の混合溶液とする。

w) **内標準液(1μg/mL)**：テトラブチルスズ-d_{36}10mg を全量フラスコに取り、ヘキサンを標線まで加え、100μg/mL の内標準液を調製する。100μg/mL の内標準液から 1mL を全量フラスコ 10mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、内標準物質 10μg/mL を含む溶液を調製する。この溶液から 1mL を全量フラスコに取り、ヘキサンを標線まで加え、1μg/mL の溶液とする。

注(1) 臭化プロピルマグネシウムは、空気中の水分により分解するおそれがあるため、開封後 1 ヵ月以内に使用する。

注(2) 例えば、Bond Elut JR SAX、Sep-Pak Accell QMA、MCI GEL CP08P など（備考 1）。イオン交換樹脂の種類により回収率に差が出る場合があるため、事前に回収率を確認しておく。

注(3) 例えば、Bond Elut JR SCX、TOYOPAK IC-SP など（備考 1)。イオン交換樹脂の種類により回収率に差が出る場合があるため、事前に回収率を確認しておく。

注(4) 例えば、Sep-Pak Florisil、Bond Elut Florisil など（備考 1）

注(5) 混合すると組成が変化するおそれがあるため、100μg/mL の標準液は別々に調製する。

注(6) 混合標準液は使用時に調製する。

(3) 器具及び装置

a) **ガラス器具**

① **全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**

② **遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管等**

b) **減圧ろ過装置**

c) **振とう機**

d) **濃縮器**：ロータリーエバポレーター

e) **マイクロシリンジ**

f) **ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）**

① **ガスクロマトグラフ（GC）**

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの

カラム(7)：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン(またはジメチルポリシロキサン)を 0.1～1.5μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

② **質量分析計**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

g) 炎光光度検出器付ガスクロマトグラフ

① **ガスクロマトグラフ（GC）**

f)①による。

② **炎光光度検出器(FPD)**

スズ用フィルター（610nm カットオフ）を装着し、水素ガス及び空気の流量を最適条件になるように調整する。

注(7) 例えば、J&W DB-5・DB-5ms、Restek Rtx-5、HP HP-5ms、Supleco SPB-5、SGE BPX-5 等がある（備考 1）。

(4) 前処理操作

a) 抽出操作

① Ⅱ3.1 で調製した湿試料 10g を遠沈管にはかり取り、サロゲート混合溶液(0.1μg/mL) 100μL(8)を加えて十分混合する。

② 1mol/L 塩酸含有メタノール－酢酸エチル溶液(1+1)70mL を加えて 30 分間振とう抽出し、ろ紙 5A を用いて減圧ろ過する(9)。

③ 遠沈管の残渣を 1mol/L 塩酸含有メタノール－酢酸エチル溶液(1+1)30mL で洗浄し、減圧ろ過して②のろ液に合わせる。

④ ろ液を分液ロート［A］に入れ、10%塩化ナトリウム溶液 100mL と酢酸エチル－ヘキサン(3+2)混合溶液 50mL を加え 5 分間振とう抽出する。水層を別の分液ロート［B］に移し、酢酸エチル－ヘキサン(3+2)混合溶液 30mL を用いて 5 分間振とう抽出する。有機溶媒層を分液ロート［A］に合わせ、ヘキサン 150mL を加えて 20 分以上放置して、生じた水層を除く(10)。

⑤ これに 10%塩化ナトリウム溶液 100mL を加えて有機溶媒層を振とう洗浄する。この洗浄操作を水層の pH が中性になるまで繰り返す(11)。

⑥ 洗浄後、有機溶媒層を硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮器を用いて 40℃以下で約 1mL まで濃縮し、さらに窒素を穏やかに吹き付け溶媒を除去する。

⑦ 残留物をエタノール 10mL で溶解し、調製済みの陰イオン交換カラムと陽イオン交換カラムを直列に接続したカラム（上が陰イオン交換カラム）に 1mL/min の速度で流し入れる。

⑧ エタノール 20mL でカラムを洗浄後、陰イオン交換カラムを取り除く。

⑨ 陽イオン交換カラムに 1mol/L 塩酸含有メタノール 15mL を通し、有機スズを溶出させる。

⑩ 溶出液を分液ロート［C］に受け、これに水 30mL とヘキサン－シクロヘキサン混合溶液(1+1) 5mL を加えて 5 分間振とう抽出する。水層を分液ロート［D］に移し、ヘキサン－シクロヘキサン混合溶液(1+1)5mL を用いて再度抽出する。

⑪ 有機溶媒層をナス型フラスコに合わせ、濃縮器を用いて 40℃以下で約 5mL まで濃縮した後、共栓付試験管に移し、窒素を穏やかに吹き付けて約 1mL まで濃縮して、前処理溶液とする。

b) プロピル化

① プロピル化用試料溶液に臭化プロピルマグネシウム溶液 1mL を加えて軽く振り混ぜて、室温で 30 分間放置する。

② 0.5mol/L 硫酸 10mL を氷冷しながら徐々に加えて、分液ロート［A］に移し、メタノール 10mL 及び水 10mL を加える。5%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液 2.5mL で抽出する。水層を分液ロート［B］に移し、5%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液 2.5mL で再度抽出する。

③ 抽出液を分液ロート［A］に合わせ、水 10mL で 2 回洗浄した後、硫酸ナトリウムで脱水する。

④ あらかじめヘキサン 10mL を通して洗浄したフロリジルミニカラムに、③で脱水した抽出液を負荷した後、5%ジエチルエーテル－ヘキサン溶液 10mL を通液し、溶出液を共栓付試験管に受ける(12)。溶出液に窒素を吹き付けて 0.2mL まで濃縮する。

⑤ 1μg/mL の内標準液を正確に 20μL 添加して試験溶液とする。

c) 操作ブランク試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、試料と同時に a)と b)の操作を行い操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(8) この添加量は、試料中濃度に換算すると 1μg/kg に相当する。試料中の有機スズ化合物のおおよその濃度が分かっている場合は、試料濃度と同程度になるようにサロゲート物質を添加してもよいが、この場合、検量線作成標準液の添加量も変更する必要がある。

注(9) 減圧ろ過が困難な場合は、遠心分離する。

注(10) 酢酸エチルの含量が高く硫酸ナトリウムでは脱水が困難なため、ヘキサンを加えて疎水性を増し脱水可能とする。

注(11) 酢酸エチルが加水分解して生成した酢酸が残ると、陽イオン交換樹脂での回収率が低下するため、水洗を十分に（4 回程度）行う。

注(12) フロリジルカラムクリーンアップは、GC 分析を妨害する物質がない場合は省略できる。

(5) 測定

a) GC/MSまたはGCの分析条件の例

GC/MS、GC（炎光光度検出器）の分析条件の設定を行う。GC/MS、GC の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン(7)

内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm

カラム温度：60℃(2min)→(5～20℃/min)→300℃(2min)(13)

キャリヤーガス：ヘリウム、流量 1mL/分（定流量モード）

試料導入法：スプレットレス方式（60sec）

注入口温度：290℃

② 質量分析計（MS）

インターフェース温度：280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：250℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

感度：有機スズ化合物の 5pg から誘導されるプロピル体が十分に確認できるように感度を調整する。

測定質量数：表Ⅱ6.5-1 による

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.5-1 測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
プロピルトリブチルスズ	277	275
プロピルトリフェニルスズ	351	349
［サロゲート物質］		
プロピルトリブチルスズ-d_{27}	295	293
プロピルトリフェニルスズ-d_{15}	366	364
［内標準物質］		
テトラブチルスズ-d_{36}	318	316

注(13) 例えば、60℃(2min)→(20℃/min)→130℃→(10℃/min)→210℃→(5℃/min)→260℃→(10℃/min)→300℃(2min)

③ **ガスクロマトグラフ炎光光度検出器**

ガスクロマトグラフ(GC)：①のガスクロマトグラフによる。(14)

炎光光度検出器（FPD）：スズ用フィルター（610nm カットオフ）を装着し、水素ガス及び空気の流量を至適条件になるように調整する。

検出器温度：300℃

感度：有機スズ化合物の 50pg から誘導されるプロピル体が十分に確認できるように感度を調整する。

b) 検量線

① 100mL のナス型フラスコに対象物質の 10μg/mL、1μg/mL 及び 0.1μg/mL の混合標準液を用いて対象物質を段階的に 0.01～5μg の範囲で添加する。

② それぞれのナス型フラスコにサロゲート混合溶液(10μg/mL)0.05mL（各 0.5μg）ずつ添加した後、ヘキサンで 1mL とする。

③ 次に臭化プロピルマグネシウム溶液 1mL を加えてプロピル化を行い、0.5 mol/L 硫酸 10mL、メタノール 10mL 及び水 10mL を加えて処理した後、ヘキサン 4mL で 2 回抽出する。

④ 抽出液を合わせて脱水後、10μg/mL の内標準混合液 100μL（各 1μg）を正確に添加し、ヘキサンで 10mL 定容とする(15)。

⑤ この溶液 1μL(16)をガスクロマトグラフに注入し、TBT は TBT-d_{27} とのピーク面積比、TPT は TPT-d_{15} とのピーク面積比を用いて横軸に対象物質（塩化物）とサロゲート物質との濃度（重量）比を、縦軸にはピーク面積比を取り、検量線を作成する。

⑥ GC-FPD による測定にあっては、ピーク面積比の代わりにピーク高比を用いてもよい。

注(14)　FPD による測定では、測定対象物質とサロゲート物質との分離可能な条件とする。
注(15)　試料に対して 0.02～10μg/kg に相当する。
注(16)　FPD による測定においてガスクロマトグラフへの注入量を増加させることによってのみ所定の感度が得られる場合は、ガスクロマトグラフへの注入量を増やしてもよい。

c)　試料の測定

検量線と同様に試験溶液（1μL）をガスクロマトグラフに注入し、対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比から、検量線により対象物質（塩化物）とサロゲート物質との濃度（重量）比を求める。

d)　定量及び計算

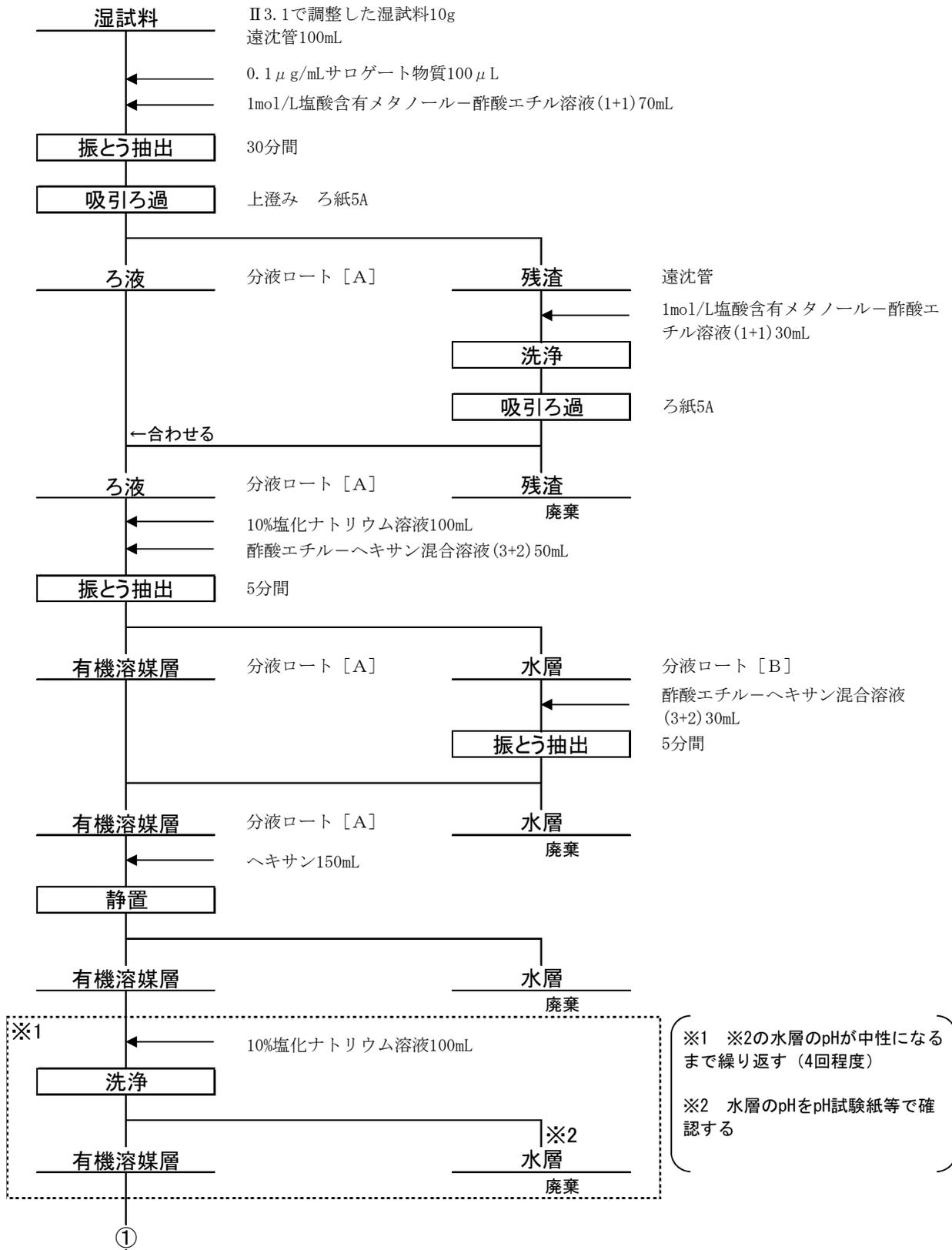
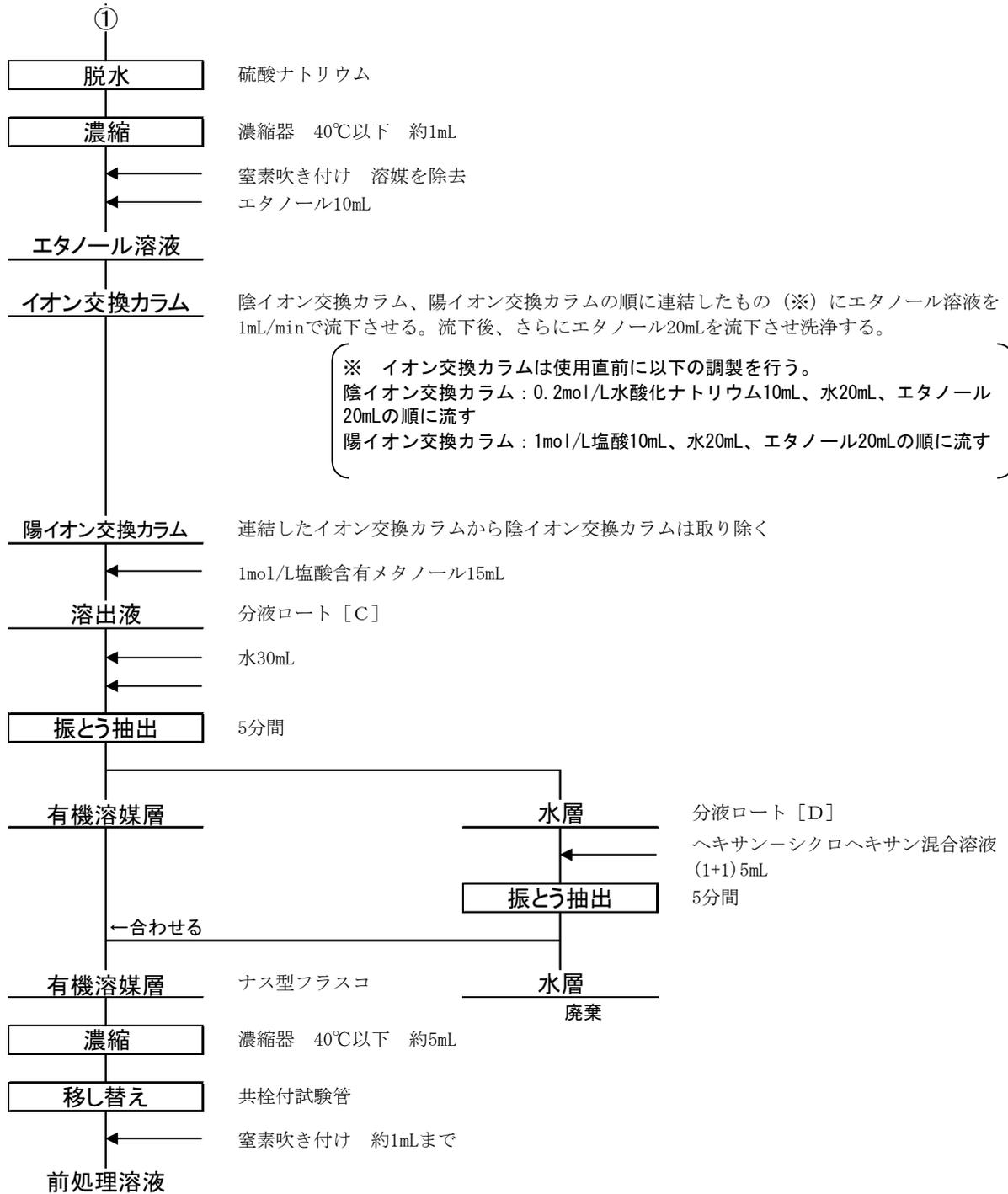
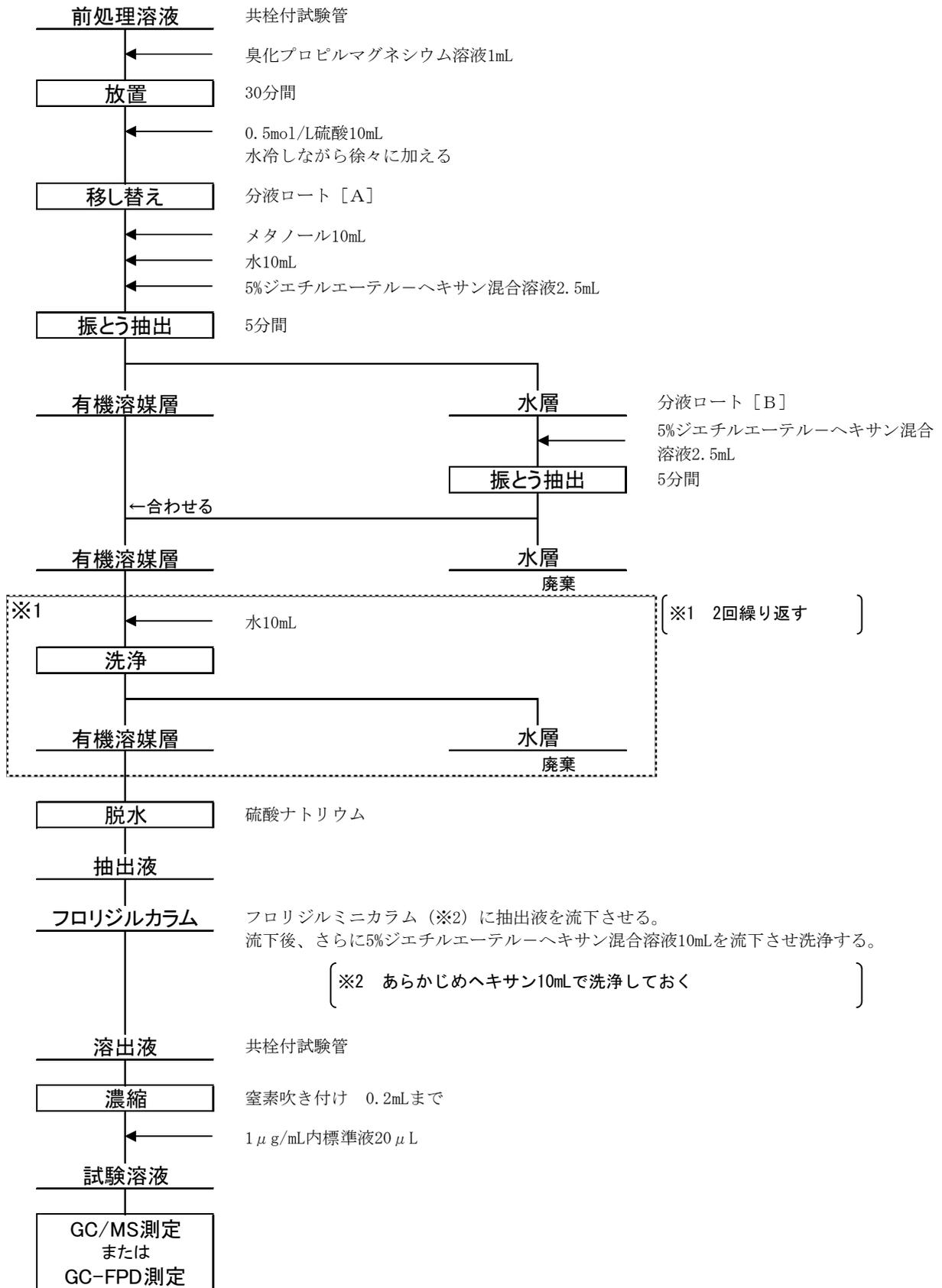
これに添加したサロゲート物質の重量を乗じて対象物質の重量を求め、これを試料量で除し、検体中の有機スズ化合物（塩化物）濃度を算出する。なお、トリブチルスズ化合物については、得られた重量に係数 0.916 を乗じて、ビストリブチルスズオキシドの重量に換算し、これに基づき、検体中のトリブチルスズ化合物濃度を算出する。

また、サロゲート化合物と内標準物質とのピーク面積比を求め、相対感度係数からサロゲート化合物の重量を求め、その回収率を求める。回収率が 70～130%の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値の場合は再測定する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6) 分析フローシート

a)-1 前処理溶液の調製

a)-2　前処理溶液の調製（つづき）

b) 試験溶液の調製（プロピル誘導体化）及び測定

6.5.2　（参考法）エチル誘導体化法

本分析方法は、ジブチルスズ（DBT）化合物、トリブチルスズ（TBT）化合物、モノフェニルスズ（MPT）化合物、ジフェニルスズ（DPT）化合物、トリフェニルスズ（TPT）化合物を対象とする。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(1)　測定方法の概要

試料にサロゲート物質を添加後、臭化水素酸含有メタノール－酢酸エチル混合溶液を加えて抽出し、この抽出液から酢酸エチル－ヘキサン混合溶液で有機スズ化合物を抽出する。抽出液を脱水・濃縮後、エタノールに溶解して水及び緩衝液を加え、テトラエチルホウ酸ナトリウム（NaBEt4）溶液を添加して有機スズ化合物を誘導体化する。次に水酸化カリウム－エタノール溶液を加えて室温で 1 時間振とうし、$NaBEt_4$のアルカリ分解を行う。この分解液に水及びヘキサンを加えて有機スズ化合物のエチル誘導体化物を振とう抽出し、脱水・濃縮後、フロリジルカートリッジカラムによるクリーンアップを行ない、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：蒸留水、超純水、試薬水、ヘキサン洗浄水など、有機スズ化合物の保持時間に相当する位置にピークを生じないもの

b)　**ヘキサン、アセトン、メタノール、エタノール、酢酸エチル**：残留農薬試験用

c)　**臭化水素酸、酢酸**：JIS K 8509 に規定する臭化水素酸、JIS K 8355 に規定する酢酸またはこれらと同等以上のもの

d)　**塩酸**：JIS K 8180 に規定するもの

e)　**塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、臭化ナトリウム、水酸化カリウム**：JIS K 8159 に規定する塩化ナトリウム、JIS K 8371 に規定する酢酸ナトリウム三水和物、JIS K 8514 に規定する臭化ナトリウム、JIS K 8574 に規定する水酸化カリウムまたはこれらと同等以上のもの

f)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用

g)　**テトラエチルホウ酸ナトリウム（$NaBEt_4$）(1)**：市販試薬

h)　**2%$NaBEt_4$溶液、10%NaBEt4 溶液**：使用用時調製し、残った溶液は捨てる。

i)　**酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)**：2mol/L 酢酸と 2mol/L 酢酸ナトリウムを pH5 になるように混合する（酢酸：酢酸ナトリウム＝5.9：14.1)。

j)　**フロリジルミニカラム**：内径 10mm、長さ 25mm のカラムにカラムクロマトグラフィ用合成ケイ酸マグネシウム 0.9g を充填したもの、またはこれと同等の性能を有するもの(2)。

k)　**ジブチルスズ化合物標準品**：ジブチルスズクロリドを 99%以上含むもの。

l)　**トリブチルスズ化合物標準品**：トリブチルスズクロリドを 99%以上含むもの

m)　**モノフェニルスズ化合物標準品**：モノフェニルスズクロリドを 99%以上含むもの。

n)　**ジフェニルスズ化合物標準品**：ジフェニルスズクロリドを 99%以上含むもの。

o)　**トリフェニルスズ化合物標準品**：トリフェニルスズクロリドを 99%以上含むもの

p)　**ジブチルスズクロリド-d_{18}、トリブチルスズクロリド-d_{27}、フェニルスズクロリド-d_5、ジフェニルスズクロリド-d_{10}、トリフェニルスズクロリド-d_{15}、テトラブチルスズ-d_{36}**：市販標準試薬

q)　**混合標準液**：ジブチルスズクロリド 10mg、トリブチルスズクロリド 10mg、モノフェニル

スズクロリド 10mg、ジフェニルスズクロリド 10mg、トリフェニルスズクロリド 10mg を個別に全量フラスコ 100mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、各 100μg/mL の標準液をそれぞれ調製する(3)。各 100μg/mL の標準液からそれぞれ 1mL を全量フラスコ 10mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、各有機スズ化合物（塩化物）10μg/mL を含む混合標準液を調製する。また、混合標準液をヘキサンで希釈し、1μg/mL 及び 0.1μg/mL の混合標準液とする(4)。

r） **サロゲート混合溶液**：ジブチルスズクロリド-d_{18}、トリブチルスズクロリド-d_{27}、フェニルスズクロリド-d_5、ジフェニルスズクロリド-d_{10}、トリフェニルスズクロリド-d_{15} をそれぞれ 10mg を全量フラスコ 100mL に取り、それぞれヘキサンを標線まで加え、100μg/mL のサロゲート標準液を調製する。100μg/mL のサロゲート標準液からそれぞれ 1mL を全量フラスコ 10mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、サロゲート物質 10μg/mL を含む混合溶液を作成する。サロゲート混合溶液をアセトンで 10 倍希釈し、1μg/mL の混合溶液とする。

s） **内標準液**：テトラブチルスズ-d_{36}10mg を全量フラスコに取り、ヘキサンを標線まで加え、100μg/mL の内標準液を調製する。100μg/mL の内標準液から 1mL を全量フラスコ 10mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、内標準物質 10μg/mL を含む溶液を調製する。この溶液から 1mL を全量フラスコに取り、ヘキサンを標線まで加え、1μg/mL の溶液とする。

注(1) テトラエチルホウ酸ナトリウムは白色の粉末であるが、開封後は徐々に黄変する。試薬ビンをチャック付きビニール袋に入れて冷凍保存することにより黄変を抑えることができる。また、試薬が紙製のワイパー等に付着すると数十秒後に発火するため、試薬をふき取ったワイパー等は直ちに水に浸ける。

注(2) 例えば、Sep-Pak Florisil、Bond Elut FL など（備考 1）

注(3) 混合すると組成が変化するおそれがあるため、100μg/mL の標準液は別々に調製する。

注(4) 混合標準液は使用時に調製する。

(3) 器具及び装置

a） **ガラス器具**

① **全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**

② **遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管等**

b） **減圧ろ過装置**

c） **振とう機**

d） **濃縮器**：ロータリーエバポレーター

e） **マイクロシリンジ**

f） **ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）**

① **ガスクロマトグラフ**

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの

カラム(5)：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン(またはジメチルポリシロキサン)を 0.1～1.5μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

② **質量分析計**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

注(5) 例えば、J&W DB-5・DB-5ms、Restek Rtx-5、HP HP-5ms、Supleco SPB-5、SGE BPX-5 等がある（備考 1）。

(4) 前処理操作

a) 抽出操作

① Ⅱ3.1 で調製した湿試料 5g（乾泥換算）を共栓三角フラスコ 200mL にはかり取り、1μg/mL サロゲート混合溶液 50μL(6)及びアスコルビン酸 1g(7)を加えて十分撹拌し 1 時間放置する(8)。

② 1mol/L 臭化水素酸含有メタノール－酢酸エチル混合溶液(1+1)70mL を加えて 30 分間振とう抽出し、ろ紙 5A で減圧ろ過する。三角フラスコを 1mol/L 臭化水素酸含有メタノール－酢酸エチル混合溶液(1+1)30mL で洗浄し、この洗液も同様に減圧ろ過し、抽出液と合わせる。

③ 得られた抽出液をあらかじめ飽和臭化ナトリウム溶液 100mL を入れた分液ロート 300mL［A］に移し、酢酸エチル－ヘキサン混合溶液(3+2)30mL を加え 10 分間振とう抽出する(9)。④ 静置した後、水層を、別の分液ロート［B］に移し、さらに酢酸エチル－ヘキサン混合溶液(3+2)30mL を加え同様の抽出操作を繰り返す。

⑤ 有機溶媒層を分液ロート［A］に合わせ、ヘキサン 200mL を加えて混合し、20 分間放置し、生じた水層を廃棄後、硫酸ナトリウムで脱水する。

⑥ ロータリーエバポレーターで約 5mL まで濃縮した後、乾固しないように気をつけながら、窒素を穏やかに吹き付けて溶媒を揮散させる。

⑦ 残渣にエタノール 5mL を加え溶解し(10)、前処理溶液とする。

b) エチル誘導体化

① 前処理溶液を少量のエタノールを用いて分液ロート 200mL［A］に洗いこむ。

② 酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)5mL 及び水 10mL を加え混合後(11)、10%テトラエチルホウ酸ナトリウム（$NaBEt_4$）溶液 1mL を添加し、10 分間振とうして有機スズ化合物を誘導体化する。

③ ②に 1mol/L 水酸化カリウム－エタノール溶液 40mL を加えて 1 時間振とうし、過剰の $NaBEt_4$ をアルカリ分解する。

④ 分解終了後、水 25mL 及びヘキサン 40mL を加え 10 分間振とう抽出する。

⑤ 水層を別の分液ロート［B］に移し、ヘキサン 40mL を加えて同様の操作を繰り返す。

⑥ ヘキサン層を分液ロート［A］に合わせ、硫酸ナトリウムで脱水後、減圧クデルナダニッシュ（KD）濃縮装置またはロータリーエバポレーターを用いて約 2mL まで濃縮する(12)(13)。

⑦ あらかじめヘキサン 10mL でコンディショニングしたフロリジルカートリッジカラムに⑥の濃縮液を負荷して流出液を回収し、さらにカートリッジに 5%ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液 6mL を流して有機スズ化合物を溶出させ、先の溶出液と合わせて、窒素を穏やかに吹き付けて 1mL まで濃縮する。

⑧ 1μg/mL の内標準液を正確に 50μL 添加して測定溶液とする。

c) 操作ブランク試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、試料と同時に a)と b)の操作を行い操作ブランク試験溶液とする。

操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(6) この添加量は、試料中濃度に換算すると 1μg/kg に相当する。試料中の有機スズ化合物のおおよその濃度が分かっている場合は、試料濃度と同程度になるようにサロゲート物質を添加してもよいが、この場合、検量線作成標準液の添加量も変更する必要がある。

注(7) 嫌気性の底質の場合に、湿泥 1g に 0.1g の割合で加える。砂状で嫌気性ではない底質には､添加の必要はない。

注(8) サロゲート物質を試料に十分なじませるため、添加後 1 時間放置する。減圧ろ過が困難な場合は、遠心分離する。

注(9) 飽和臭化ナトリウム溶液を加えた際に、臭化ナトリウムが析出する場合があるが、析出物も水層として操作する。

注(10) MPT はエタノール中で不安定であるため、試料前処理液を長く保存せず、できるだけ早く次の操作を行う。

注(11) pH 試験紙を用いて pH5 であることを確認する。pH5 になっていない場合は、緩衝液の添加量を増やす。その場合は、水の添加量を減らし、緩衝液と水の添加量の合計を 20mL とする。

注(12) DBT、TBT、MPT のエチル誘導体化物に濃縮損失が見られるため注意が必要である。減圧クデルナダニッシュ（KD）濃縮装置がない場合はロータリーエバポレーターを用いてもよい。ロータリーエバポレーターを使用する場合は、水浴上の温度を 40℃以下とし、バキュームコントローラー等を用いて必要以上に減圧しないよう注意する。

注(13) 試料によっては濃縮液に濁りが生じて柔らかいゲル状になることがある。このような試料は次のクリーンアップ操作においてカートリッジが詰まるが、注射筒などで上から加圧すればよい。フロリジルカラムクリーンアップは、GC 分析を妨害する物質がない場合は省略できる。

(5) 測定

a) GC/MSまたはGCの分析条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① ガスクロマトグラフ(GC)

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン
内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm

カラム温度：60℃(2min)→20℃/min→130℃→10℃/min→210℃→5℃/min→260℃→10℃/min→300℃(2min)

キャリヤーガス：ヘリウム、流量 1mL/分（定流量モード）

試料導入法：スプレットレス方式（60sec）

注入口温度：270℃

② 質量分析計（MS）

インターフェース温度：280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：230℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

感度：有機スズ化合物の 5pg から誘導されるエチル体が十分に確認できるように感度を調整する。

測定質量数：表Ⅱ6.5-2 による

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.5-2　測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
エチルジブチルスズ	261	263
エチルトリブチルスズ	263	261
エチルフェニルスズ	253	255
エチルジフェニルスズ	303	301
エチルトリフェニルスズ	351	349
［サロゲート物質］		
エチルジブチルスズ-d_{18}	279	281
エチルトリブチルスズ-d_{27}	318	316
エチルフェニルスズ-d_{5}	260	258
エチルジフェニルスズ-d_{10}	313	311
エチルトリフェニルスズ-d_{15}	366	364
［内標準物質］		
テトラブチルスズ-d_{36}	318	316

b)　検量線の作成

①　50mL 分液ロートに対象物質の 10µg/mL、1µg/mL 及び 0.1µg/mL の混合標準液を用いて対象物質を段階的に 0.01～5µg の範囲とサロゲート混合溶液(1µg/mL)500µL を添加した後、酢酸－酢酸ナトリウム緩衝液（pH5）1mL を加えて軽く振り混ぜる。

②　次に、2％$NaBEt_4$ 溶液 0.5mL を添加して 10 分間振とうする。これをヘキサン 3 mL で 2 回抽出し、抽出液を合わせて脱水後、内標準液（1µg/mL）500 µL を正確に添加し、ヘキサンを加えて 10mL 定容として検量線作成用混合標準溶液とする。

③　この溶液 1µL をガスクロマトグラフに注入し、各対象物質はそれぞれのサロゲート物質とのピーク面積比を用いて、横軸に対象物質（塩化物）とサロゲート物質との濃度（重量）比を、縦軸にはピーク面積比を取り、検量線を作成する。また、サロゲート物質の回収率を計算するため、TeBT-d_{36} に対する各サロゲート物質のピーク面積比をそれぞれ求めておく。

c)　試料の測定

検量線と同様に試験溶液（1µL）をガスクロマトグラフに注入し、対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比から、検量線により対象物質（塩化物）とサロゲート物質との濃度（重量）比を求める。

d)　定量及び計算

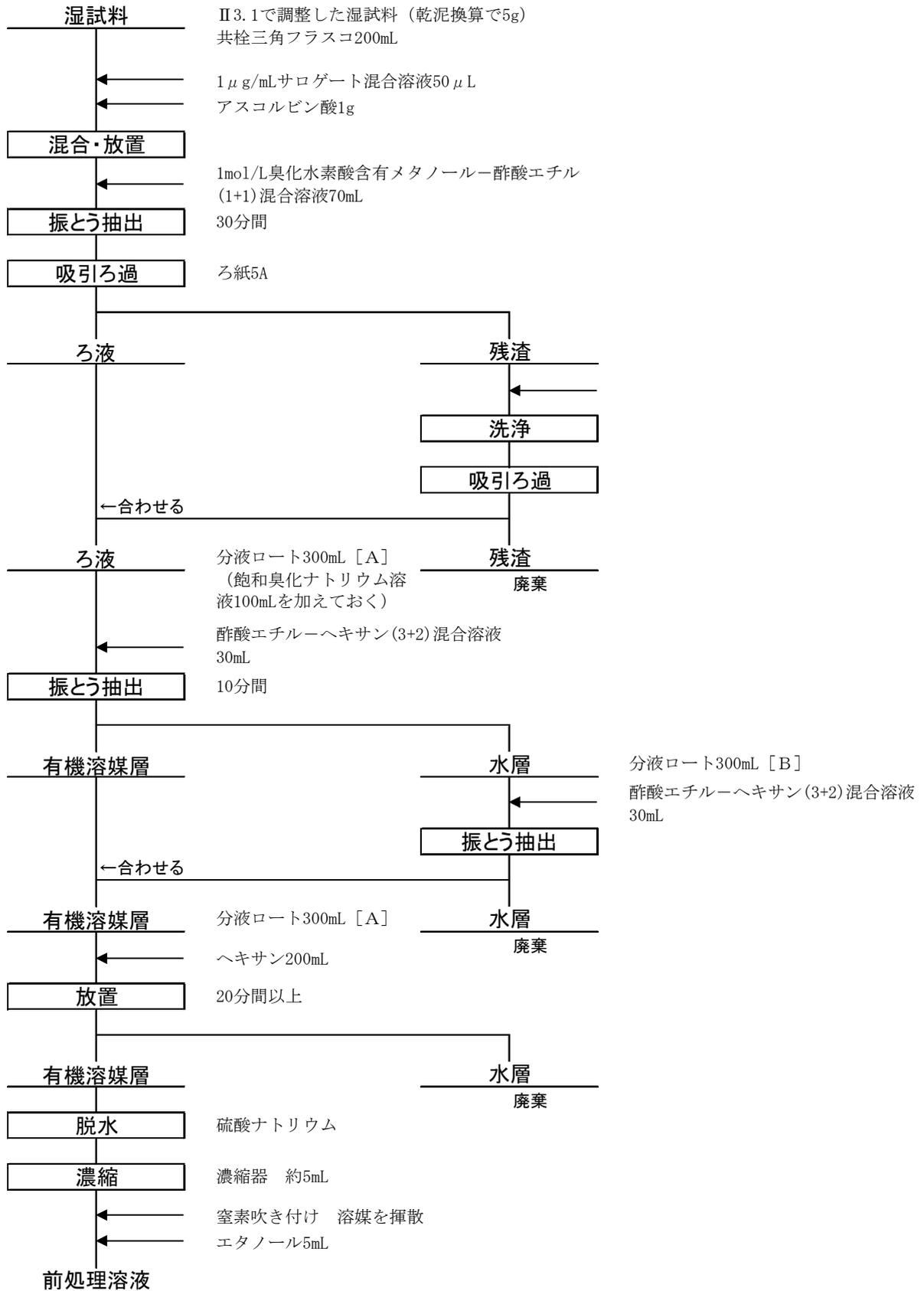
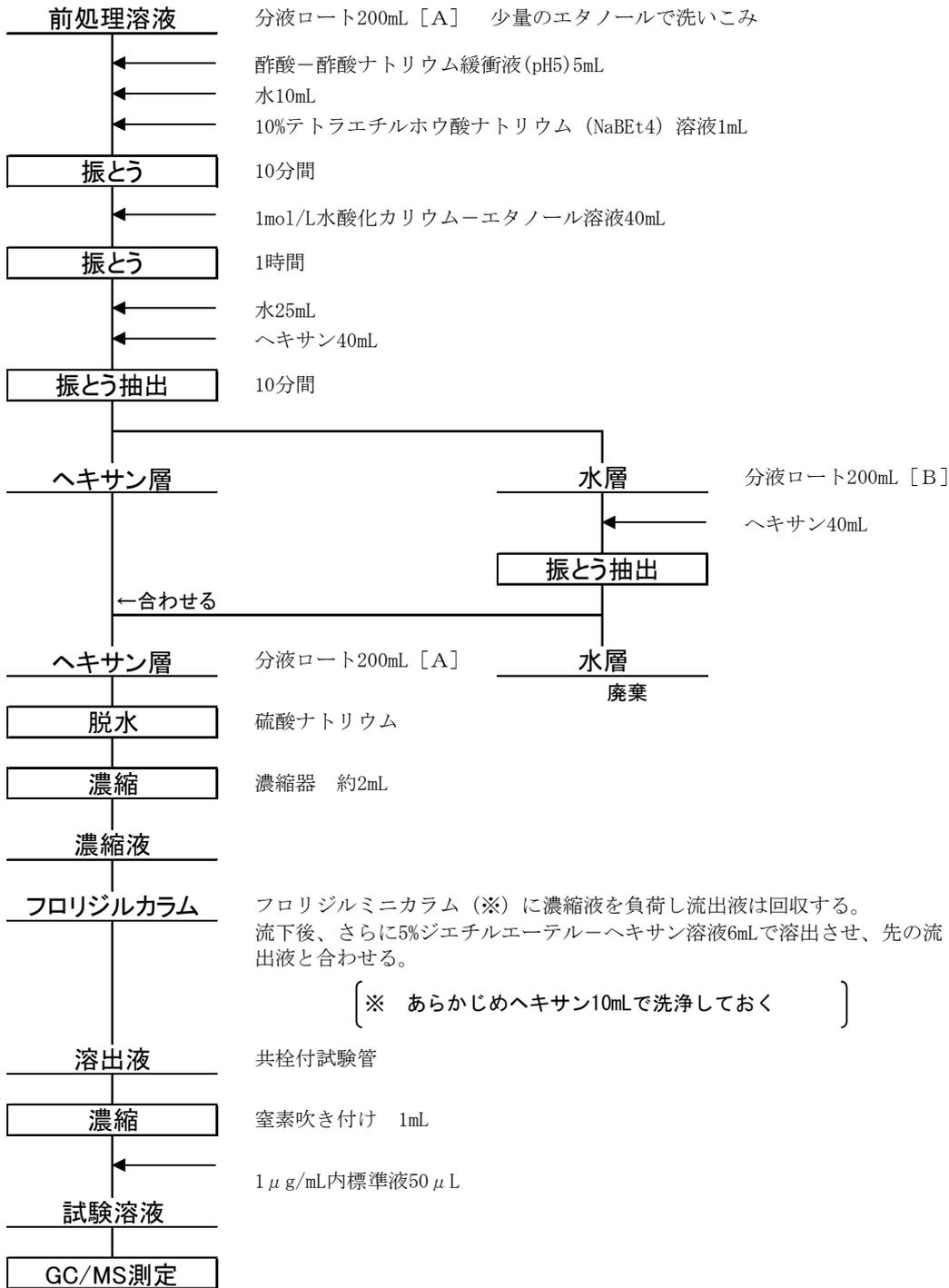
これに添加したサロゲート物質の重量を乗じて対象物質の重量を求め、これを試料量で除し、検体中の有機スズ化合物（塩化物）濃度を算出する。なお、トリブチルスズ化合物については、得られた重量に係数 0.916 を乗じて、ビストリブチルスズオキシドの重量に換算し、これに基づき、検体中のトリブチルスズ化合物濃度を算出する。

また、サロゲート化合物と内標準物質とのピーク面積比を求め、相対感度係数からサロゲート化合物の重量を求め、その回収率を求める。回収率が 70～130%の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値の場合は再測定する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6) 分析フローシート

a) 前処理溶液の調製

b) 試験溶液の調製（エチル誘導体化）及び測定

6.6　多環芳香族炭化水素

ここでの対象物質は、以下に示すものである。

ベンゾ[a]ピレンを含む多環芳香族炭化水素（PAHs）

アントラセン、ベンゾ[a]アントラセン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、フェナントレン、フルオランテン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[j]フルオランテン、ピレン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[e]ピレン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、クリセン、ペリレン、ベンゾ[ghi]ペリレン

スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体

1,3-ジフェニルプロパン（DPP）、cis-1,2-ジフェニルシクロブタン（cis-DPCB）、trans-1,2-ジフェニルシクロブタン（trans-DPCB）、2,4-ジフェニル-1-ブテン（DPB）、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン（TPH）、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン類（PPET；4 種の異性体がある）、1,3,5-トリフェニルシクロヘキサン（TPCH；2 種の異性体がある）

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(1)　分析法の概要

試料をアルカリ分解後、ヘキサンで溶媒抽出する。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ操作でクリーンアップし、濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。スチレン 2 量体、3 量体についてはⅡ6.7 の注(1)及び注(11)に示す精油定量装置による前処理でベンゾフェノン、4-ニトロトルエンとの同時定量も可能である。

(2)　試薬

a)　**水**：測定対象物質に相当する保持時間にピークを示さないもの(1)

b)　**ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、エタノール、メタノール**：残留農薬試験用またはこれと同等以上のもの(2)

c)　**塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用またはこれと同等以上のもの(3)

d)　**水酸化カリウム**：JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム

e)　**塩化ナトリウム水溶液(50g/L)**：塩化ナトリウム 50g を水に溶かし、1L とした後、ヘキサンで洗浄したもの。

f)　**水酸化カリウム－エタノール溶液(1mol/L)**：水酸化カリウム 28.1g を少量の水に完全に溶かし、エタノールで 500mL としたもの。

g)　**シリカゲルカラム**：市販の大容量シリカゲルカートリッジ(4)またはコック付きガラス製カラム（内径 1cm、長さ 30cm）に、5%含水シリカゲル(5)5g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 10mL を通して洗浄する。

h)　**還元銅カラム**：ロート（足外径 7mm）の足にガラスウールを詰め、還元銅（有機元素分析用還元銅、60～80 メッシュ）を 2cm 充填する。還元銅は、窒素中で保存し、使用直前に使用する溶媒で洗浄する。

i)　**多環芳香族炭化水素**：市販標準品、または市販特級品・一級品

j)　**スチレン 2 量体**：以下に示すもの(6)。1,3-ジフェニルプロパン（DPP）、*cis*-1,2-ジフェニルシクロブタン（*cis*-DPCB）、*trans*-1,2-ジフェニルシクロブタン（*trans*-DPCB）、2,4-ジフェニル-1-ブテン（DPB）。

k)　**スチレン 3 量体**：以下に示すもの(6)。2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン（TPH）、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン類（PPET；4 種の異性体がある）、1,3,5-トリフェニルシク

ロヘキサン（TPCH；2 種の異性体がある）。

l)　**サロゲート物質、内標準物質**：アントラセン-d_{10}、ジベンゾ[*a,h*]アントラセン-d_{14}、フェナントレン-d_{10}、フルオランテン-d_{10}、ベンゾ[*k*]フルオランテン-d_{12}、ピレン-d_{10}、ベンゾ[*a*]ピレン-d_{12}、ベンゾ[*e*]ピレン-d_{12}、クリセン-d_{12}(7)、ペリレン-d_{12}、ベンゾ[*ghi*]ペリレン-d_{12}、*p*-ターフェニル-d_{14}は市販標準品

1,2-ジフェニルエタン-d_{14}、1,3-ジフェニルプロパン-d_5（DPP-d_5）、*cis*-1,2-ジフェニルシクロブタン-d_5（*cis*-DPCB-d_5）、*trans*-1,2-ジフェニルシクロブタン-d_5（*trans*-DPCB-d_5）、2,4-ジフェニル-1-ブテン-d_5（DPB-d_5）、2,4-ジフェニル-1-ブテン-d_{10}（DPB-d_{10}）、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン-d_5（TPH-d_5）、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン-d_{15}（TPH-d_{15}）、1e,3e,5a-トリフェニルシクロヘキサン-d_5、1e,3e,5e-トリフェニルシクロヘキサン-d_5

m)　**標準液（各 1000μg/mL）**：標準物質 0.100g を各々別の全量フラスコ 100mL にはかり取り、少量のアセトン及びベンゼンに溶解した後、ヘキサンを標線まで加え、1000μg/mL の標準溶液とする。

n)　**混合標準液（10μg/mL）**：各標準溶液(1000μg/mL) 1mL を全量フラスコ 100mL に取り、アセトンを標線まで加え、これを混合標準溶液(10μg/mL)とする。混合標準液は 1mL 中に各標準物質 10μg を含む。

o)　**内標準液（1000μg/mL）、サロゲート溶液（各 1000μg/mL）**：各内標準物質、サロゲート物質 0.100g を各々別の全量フラスコ 100mL にはかり取り、少量のアセトン及びベンゼンに溶解した後、ヘキサンを標線まで加え、1000μg/mL の標準溶液とする。

p)　**内標準混合溶液（10μg/mL）、サロゲート混合溶液（10μg/mL）**：内標準液(1000μg/mL)、サロゲート溶液(各 1000μg/mL)1mL をそれぞれ全量フラスコ 100mL に取り、内標準液にはヘキサンを、サロゲート溶液にはアセトンを標線まで加え、これを内標準液(10μg/mL)、サロゲート溶液(各 10μg/mL)とする。

注(1)　蒸留水や逆浸透膜により精製した水をさらに炭素系吸着剤を充填したカラムや紫外線照射等より精製したもの。必要に応じてヘキサンで洗浄する。いずれも使用前に操作ブランク試験を行い、使用の適否を確認すること。

注(2)　いずれも使用前に操作ブランク試験を行い使用の適否を確認すること。

注(3)　妨害が認められる場合は、250～450℃で 8 時間程度加熱後、汚染のない場所で冷却して用いる。

注(4)　例えばメガボンドエルート SI(5g)、LC-Si(5g)等（備考 1）

注(5)　5%含水シリカゲルは、カラムクロマトグラフ用シリカゲル、例えばワコーゲル C-200（備考 1）を用いて以下のように作成する：シリカゲルを 130℃で 15 時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを撹拌しながら、シリカゲル 95g に対して水 5mL を滴下する。密栓し、発熱が終了するまで静かに混合する。さらに、振とう機で 30 分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中で 15 時間以上放置する。

注(6)　スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体は不安定なものが多いと考えらるので試薬の保管条件を厳守するなど、保管に留意する。また、溶液中で不安定なものがあるので、長期の保存は避ける。保存した標準原液は、純度を確認してから使用する。

注(7)　フルオレン-d_{10}、フェナントレン d_{10}、ヘキサクロロベンゼン-$^{13}C_6$（HCB-$^{13}C_6$）等を用いてもよい。

(3)　器具・装置

a)　ガラス器具(8)

①　全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等

②　遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管等

b)　加熱還流冷却装置

c)　遠心分離機

d)　振とう機

e)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

f)　マイクロシリンジ

g)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ

キャピラリーカラム：内径 0.2～0.75mm、長さ 25～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁に 50%フェニルメチルポリシロキサンを 0.1～3.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999 %）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　質量分析計

インターフェース温度：150～280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

注(8)　ガラス器具は洗浄後、水ですすいで乾燥させた後、アセトン及びヘキサンで洗浄したものを使用する。

(4)　前処理操作

a)　前処理(9)

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料（乾燥試料に換算で 20g 程度）をナス型フラスコ 200mL に取り、サロゲート混合標準液(10μg/mL)を正確に 10μL(10)加えスパーテルで十分混合する。

②　これに水酸化カリウム－エタノール溶液(1mol/L)100mL を加え、還流冷却管を付けて沸騰水浴中で 1 時間程度加熱還流する(11)。

③　冷却後、その内容物を 100mL 共栓付き遠沈管に移し入れ、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄をあらかじめ塩化ナトリウム水溶液(50g/L)400mL を入れた分液ロート 1L［A］に加える。

④　これにヘキサン 100mL を加え 5 分間振とう抽出する。

⑤　水層は別の分液ロート 1L［B］に移し、ヘキサン 100mL を用いて抽出する。

⑥　ヘキサン層を分液ロート［A］に合わせて、塩化ナトリウム水溶液(50g/L)50mL で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器(12)を用いて約 5mL まで濃縮する。

⑦　さらに、清浄な窒素を穏やかに吹き付けて 1mL とし、前処理液とする(13)。

b)　試験溶液の調製(14)

①　前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げる。

②　少量のヘキサンで抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン 20mL を流し、溶出液は捨てる。

③　次に、5%アセトン－ヘキサン混合溶液 100mL を流す(15)(16)。

④　得られた溶出液をナス型フラスコで受け、濃縮器を用いて約 5mL まで濃縮する。

⑤　得られた溶液を褐色目盛付試験管に移し、清浄な窒素を穏やかに吹き付けて 0.3mL とし、内標準混合溶液(100µg/mL)を 10µL 添加し試験溶液とする。

c)　操作ブランク試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(9)　PAHs には光分解しやすい物質があるので、褐色の透明摺りのガラス器具を推奨する。また、実験操作中、太　陽光、蛍光灯光等に長時間さらさず、短時間で前処理を完了すること。なお、ヘキサン等の疎水性有機溶媒中で、冷暗所に保存した場合には、PAHs は長期間安定である。

注(10)　サロゲート物質は、全操作を通しての回収率を確認するために用いる。底質中には高濃度の PAHs が存在する場合があるので、測定試料液を希釈して測定することがある。サロゲート混合標準液、内標準液の添加量及び測定試料液の濃縮量は試料中の PAHs 濃度等の状況に応じて適宜変更する。測定時には GC/MS 検出器の飽和に注意する。

注(11)　擦り合せ部分にアルカリが付着すると、擦り合せが固着する。擦り合せ部分に水酸化カリウム－エタノール溶液を付着させない。

注(12)　ロータリーエバポレーターを用いて濃縮する場合、水浴温度は 30℃以下とする。また、ロータリエバポレーター濃縮の場合には濃縮液量を約 5mL 以下にすると、キーパーの少ない場合、特に低分子の PAHs は損失する。

注(13)　窒素吹き付け濃縮の場合でも乾固させると、キーパーの少ない場合、PAHs は損失する。

注(14)　シリカゲルカラムクロマトグラフ操作の代わりにフロリジルカラムクロマトグラフ操作を用いてもよい。また、両者を併用しても良い。事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要な溶出液の種類とその量を求めておく。フロリジルカラムの作成は以下のように行う。

フロリジル：フロリジル PR（60～100 メッシュ）を 130℃で 15 時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、シリカゲルを入れたデシケーター中で室温まで冷却し、密栓して保存する（備考 1)。

フロリジルカラム：市販の大容量シリカカートリッジ（メガボンドエルート FL、LC-Florisil 等で充填量が 5～10g 程度のもの）またはコック付きガラス製カラム（内径 1cm、長さ 30cm）に、フロリジル 7g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの（備考 1)。

注(15)　事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要なヘキサン及び 5%アセトン－ヘキサン溶液の量を求めておく。

注(16) 底質試料で、単体硫黄が溶出し GC/MS 測定の妨害となる場合は、還元銅カラムに通して硫黄を除去する。

(5) 測定

a) GC/MS条件の例(17)

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① ガスクロマトグラフ（GC）

使用カラム：メチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコン(18)
内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm

カラム温度(19)：50℃(2min)→20℃/min→120℃→7℃/min→310℃(10min)

注入口温度：300℃

キャリヤーガス：ヘリウム（線速度 40cm／秒）

試料導入法：スプリットレス方式（1.5min パージ）

② 質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：230℃

測定質量数：多環芳香族炭化水素は表Ⅱ6.6-1 による。スチレン 2 量体及びスチレン 3 量体表Ⅱ6..6-2 による。

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.6-1 測定質量数

測定物質	測定質量数	サロゲート
［対象物質］		
アントラセン	178，152	A
ベンゾ[*a*]アントラセン	228，114	H
ジベンゾ[*a,h*]アントラセン	278，139	B
フェナントレン	178，152	C
フルオランテン	202，101	D
ベンゾ[b]フルオランテン	252，126	E
ベンゾ[*k*]フルオランテン	252，126	E
ベンゾ[*j*]フルオランテン	252，126	E
ピレン	202，101	F
ベンゾ[*a*]ピレン	252，126	G
ベンゾ[e]ピレン	252，126	G
インデノ[1,2,3-*cd*]ピレン	276，138	B
クリセン	228，114	H
ペリレン	252，125	I
ベンゾ[*ghi*]ペリレン	276，138	J
［サロゲート物質］		
A.　アントラセン-d_{10}	188	
B.　ジベンゾ[*a,h*]アントラセン-d_{14}	292	
C.　フェナントレン-d_{10}	188	
D.　フルオランテン-d_{10}	212	
E.　ベンゾ[*k*]フルオランテン-d_{12}	264	

F.	ピレン-d_{10}	212
G.	ベンゾ[*e*]ピレン-d_{12}	264
H.	クリセン-d_{12}	240
I.	ペリレン-d_{12}	264
J.	ベンゾ[*ghi*]ペリレン-d_{12}	288
［内標準物質］		
p-ターフェニル-d_{14}		244

表Ⅱ6.6-2　測定質量数（スチレン2量体及びスチレン3量体）(19)

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［スチレン2量体］		
DPP	92	91，196，197
cis-DPCB，*trans*-DPCB	104	208
DPB	91	115，130，208
［スチレン3量体］		
TPH	91	117，207，208
PPET	91	129，207，208
TPCH	91	104，312
［サロゲート物質］		
ベンゾ[a]ピレン-d_{12}	264	
DPP-d_5	97	
cis-DPCB-d_5	109	
trans-DPCB-d_5	109	
DPB-d_5	213	
TPH-d_5	212	
TPCH-d_5	109	
［内標準物質］		
フルオランテン-d_{10}	188	
クリセン-d_{12}(20)	240	
1,2-ジフェニルエタン-d_{14}	196	

b)　検量線の作成

①　対象物質の混合標準液はヘキサンを用いて0.005～1.0μg/mLを5段階以上作成する。

②　対象物質の混合標準液（0.005～1.0μg/mL、5段階以上）1mLにサロゲート物質の混合標準液（10 μg/mL）10μLを添加した標準液1 μLをGC/MSに注入し、各対象物質のピーク面積（または高さ）とサロゲート物質のピーク面積（または高さ）の比から検量線を作成する。

③　また、ヘキサン 1mL にサロゲート混合標準液（10μg/mL）を 2、4、6、8、10、12 μLを添加し、更に内標準液（10 μg/mL）10μL加えた標準液1 μLをGC/MSに注入し、サロゲート物質のピーク面積（または高さ）と内標準物質のピーク面積（または高さ）の比から検量線を作成する。これを用いて、試料中の各サロゲート物質の回収率を確認する。

c)　試料の測定

試験溶液 1μL を GC/MS に注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、試料中の対象物質の濃度を内標準法で求める(21)。

d)　定量及び計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(17)　GC の注入口セプタムからゴーストピークが出現することがある。その場合には、セプタムを GC に装着後、270℃で一夜程度パージしてから使用する。

注(18)　例えば DB-1、HP-1、DB-5、HP-5、DB-17、TC-17、HP-50+、SPB-50 等（備考 1）。PET 類が十分に分離しない場合は、カラムとして DB-WAX 等（備考 1）を用いる。カラム温度等の条件は適宜決定する。

注(19)　昇温条件はベンゾ[*a*]アントラセンとクリセン、ベンゾ[*e*]ピレンとベンゾ[*a*]ピレン及びペリレンが完全に分離できる条件に設定する。この設定条件は、Ultra-1 カラムを使用すると容易である。使用するカラムは、予め温度限界より-10℃で十分にエージングを行っておく。

注(20)　内標準物質として次の物質を用いた場合は、フルオレン-d_{10}：176、フェナントレン d_{10}：188、*p*-ターフェニル-d_{14}：244、HCB-$^{13}C_6$：290 等をモニターイオンとして用いる。

注(21)　サロゲート物質を用いた場合は、内標準物質のかわりにサロゲート物質を用いて定量を行ってもよい。この場合、内標準物質はサロゲート物質の回収率の確認に用いる。

(6)　分析フローシート

a) 前処理

b)前処理（つづき）～測定

①

※

塩化ナトリウム水溶液(50g/L)50mL

振とう

ヘキサン層　分液ロート［A］　水層

廃棄

※　2回繰り返す

脱水　硫酸ナトリウム

濃縮　濃縮器　約5mLまで

窒素吹き付け　1mLまで

前処理液

シリカゲルカラム　前処理液及び前処理液容器のヘキサン洗液を負荷し、液面を充填剤の上端まで下げる。
ヘキサン20mLを流下させる。流下したヘキサンは廃棄。
5%アセトンーヘキサン混合溶液100mLを流下させる。

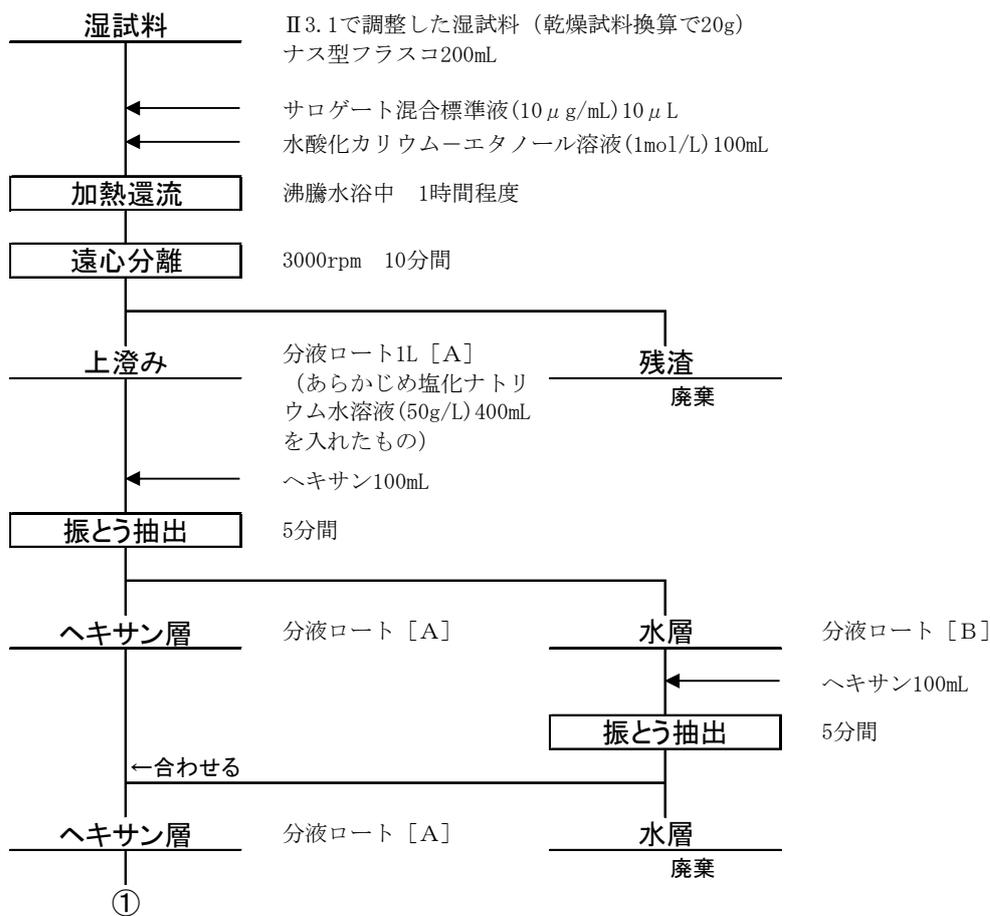
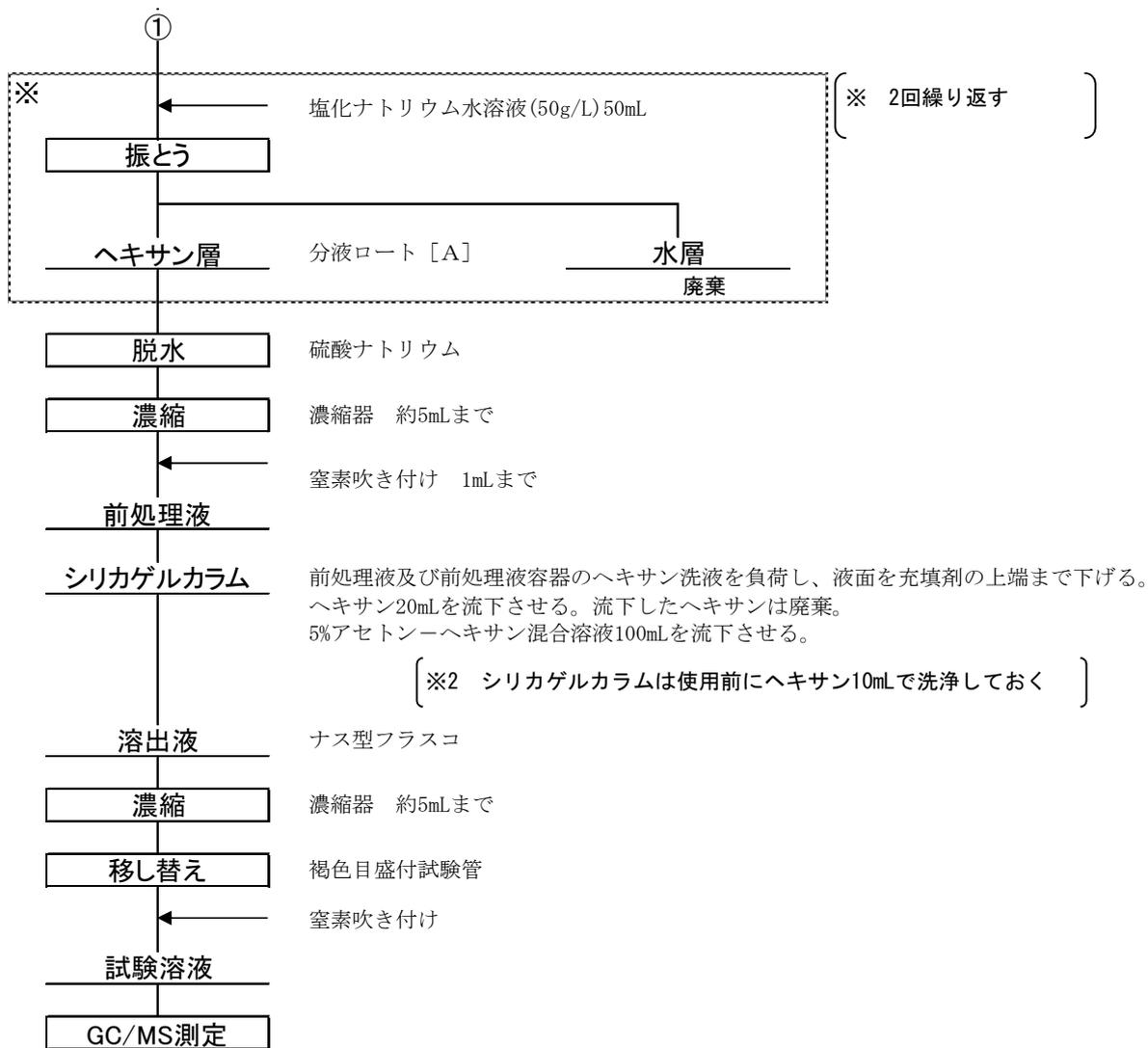
※2　シリカゲルカラムは使用前にヘキサン10mLで洗浄しておく

溶出液　ナス型フラスコ

濃縮　濃縮器　約5mLまで

移し替え　褐色目盛付試験管

窒素吹き付け

試験溶液

GC/MS測定

6.7　ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン

(1)　分析法の概要

試料を水蒸気蒸留により対象物質を分離し、ヘキサンで抽出する(1)。シリカゲルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップして濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

注(1)　精油定量装置を用いることにより、水蒸気蒸留と溶媒抽出の操作を同時に行うことが可能である。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(2)　試薬

a)　**水**：測定対象物質に相当する保持時間にピークを示さないもの(2)

b)　**ヘキサン、アセトン**：残留農薬試験用またはこれと同等以上のもの(3)

c)　**塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用またはこれと同等以上のもの(4)

d)　**ベンゾフェノン及び 4-ニトロトルエン**：市販の標準品

e)　**内標準物質、サロゲート物質**：ベンゾフェノン-d_{10}、フルオランテン-d_{10}、ニトロベンゼン-d_5、クリセン-d_{12}(5)

f)　**標準液(1mg/mL)**：標準物質 0.1g を各々別の全量フラスコ 100mL にはかり取り、ヘキサンを標線まで加え、標準液(1mg/mL)とする。

g)　**混合標準液(0.1mg/mL)**：各標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、混合標準液(0.1mg/mL)とする。

h)　**内標準液(1mg/mL)、サロゲート溶液(1mg/mL)**：各内標準物質、サロゲート物質 0.1g を各々別の全量フラスコ 100mL にはかり取り、ヘキサンを標線まで加え、内標準液(1mg/mL)またはサロゲート溶液(1mg/mL)とする。

i)　**内標準液(0.1mg/mL)、サロゲート溶液(0.1mg/mL)**：内標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、ヘキサンを標線まで加え、内標準液(0.1mg/mL)またはサロゲート溶液(0.1mg/mL)とする。

j)　**シリカゲルカラム**：市販の大容量シリカカートリッジ(6)またはコック付きガラス製カラム（内径 1cm、長さ 30cm）に、5%含水シリカゲル(7)5g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 10mL を通して洗浄する。

k)　**還元銅カラム**：ロート（足外径 7mm）の足にガラスウールを詰め、還元銅（有機元素分析用還元銅、60～80 メッシュ）を 2cm 充填する。還元銅は、窒素中で保存し、使用直前に使用する溶媒で洗浄する。

注(2)　蒸留水や逆浸透膜により精製した水をさらに炭素系吸着剤を充填したカラムや紫外線照射等より精製したもの。必要に応じてヘキサンで洗浄する。いずれも使用前に操作ブランク試験を行い、使用の適否を確認すること。

注(3)　いずれも使用前に操作ブランク試験を行い使用の適否を確認すること

注(4)　妨害が認められる場合は、250～450℃で 8 時間程度加熱後、汚染のない場所で冷却して用いる。

注(5)　フルオレン-d_{10}、フェナントレン d_{10}、p-ターフェニル-d_{14}、ヘキサクロロベンゼン-$^{13}C_6$（HCB-$^{13}C_6$）等を用いてもよい。

注(6)　例えばメガボンドエルート SI(5g)、LC-Si(5g)等（備考 1）

注(7)　5%含水シリカゲルは、カラムクロマトグラフ用シリカゲル、例えばワコーゲル C-200（備考 1）を用いて以下のように作成する：シリカゲルを 130℃で 15 時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを撹拌しながら、シリカゲル 95g に対して水 5mL を滴下する。密栓し、発熱が終了するまで静かに混合する。さらに、振とう機で 30 分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中で 15 時間以上放置する。

(3)　器具・装置

a)　ガラス器具(8)

①　全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等

②　遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管等

b)　水蒸気蒸留装置

c)　振とう機

d)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

e)　マイクロシリンジ

f)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　質量分析計（MS）

インターフェース温度：150～280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

(4)　前処理操作

a)　前処理

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料 20g を丸底フラスコ 1L に取り(8)、所定量のサロゲート物質(9)を添加して混合する。

②　混合後、水蒸気蒸留を行い、留出液 200mL を採取する(10)。

③　留出液に塩化ナトリウム 10g を加えて溶かした後、ヘキサン 20mL を加え 10 分間振とう抽出する(11)。

④　水層は別のヘキサン 20mL を用いて 10 分間振とう抽出する。

⑤　ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮器を用いて約 5mL まで濃縮する。

⑥　さらに、清浄な窒素を穏やかに吹き付け 1mL とし、前処理液とする。

b)　試験溶液の調製(12)

①　前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラムヘッドまで下げる。

②　少量のヘキサンで抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン 20mL を流し、溶出液は捨てる。

③　次に、5%アセトン－ヘキサン混合溶液 100mL を流す(13)(14)。

④　得られた溶出液をナス型フラスコで受け、濃縮器を用いて約 5mL まで濃縮する。

⑤　得られた溶液を褐色目盛付試験管に移し、清浄な窒素を穏やかに吹き付けて 0.3mL とし、内標準液(0.1mg/mL)を 10μL 添加し試験溶液とする。

c)　操作ブランク試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(8)　30mL 程度の水で試料をよく分散させながらフラスコに入れる。

注(9)　サロゲート物質は、全操作を通しての回収率を確認するために用いる。表Ⅱ6.7-1 の中から必要な物質を選定し、GC/MS の感度に応じて適当量を添加する。サロゲート物質の選定に当たり、対象物質の構造により近い物質が入手可能であれば、それを用いることが望ましい。

表Ⅱ6.7-1　サロゲート物質の例

対象物質	サロゲート物質
ベンゾフェノン	ベンゾフェノン-d_{10}
4-ニトロトルエン	ニトロベンゼン-d_5

注(10)　対象物質の揮散による損失を防ぐため、留出口が受器の底部に来るようにするとともに、受器を氷水等で冷却する。

注(11)　精油定量装置を用いる場合は、試料 20g を 500mL 丸底フラスコまたはナスフラスコに取り、所定量のサロゲート物質及び水 350mL を加えて、混合した後、ヘキサン 5～10mL 及び沸騰石を入れ、あらかじめ水を入れた精油定量装置に接続する。マントルヒーターでヘキサンが留出するまで穏やかに加熱後、さらに 90 分間加熱し蒸留する。冷却後、精油定量装置内の水を捨て、ヘキサン層を分取し、精油定量装置を少量のヘキサンで洗浄する。洗浄液を分取したヘキサン層に合わせ、以下の操作を行う。精油定量装置の一例を図Ⅱ6.7-1 に示す。

図Ⅱ6.7-1　精油定量装置の一例

注(12)　シリカゲルカラムクロマトグラフィーの代わりにフロリジルカラムクロマトグラフィーを用いてもよい。また、両者を併用しても良い。事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要な溶出液の種類とその量を求めておく。フロリジルカラムの調製は以下のように行う。

フロリジル：フロリジル PR（60～100 メッシュ）を 130℃で 15 時間加熱後、透明すり合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、シリカゲルを入れたデシケーター中で室温まで冷却し、密栓して保存する（備考 1)。

フロリジルカラム：市販の大容量フロリジルカートリッジ（メガボンドエルート FL、LC-Florisil 等で充填量が 5～10g 程度のもの）またはコック付きガラス製カラム（内径 1cm、長さ 30cm）に、フロリジル 7g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの（備考 1)。

注(13)　事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要なヘキサン及び 5%アセトンーヘキサン混合溶液の量を求めておく。

注(14)　底質試料で、単体硫黄が溶出し GC/MS 測定の妨害となる場合は、還元銅カラムに通して硫黄を除去する。または、蒸留時に試料フラスコに硫酸銅 5g 程度を加えてもよい。

(5)　測定

a)　GC/MS条件の例(15)

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

使用カラム：メチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコン化学結合型（内径 0.2～0.75mm、長さ 15～30m、膜厚 0.1～3.0μm 程度）カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの(16)

カラム温度：50℃(1min)→(20℃/min)→300℃(30min)

注入口温度：250℃

キャリヤーガス：ヘリウム（線速度 40cm／秒）

試料導入法：スプリットレス方式（60sec）

②　質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：230℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

測定質量数：表Ⅱ6.7-2 による。

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.7-2　測定質量数(17)

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
ベンゾフェノン	105	182
4-ニトロトルエン	137	91
［サロゲート物質、内標準物質］		
ベンゾフェノン-d_{10}	192	
ニトロベンゼン-d_5	128	
フルオランテン-d_{10}	188	
クリセン-d_{12}	240	

b)　検量線

①　標準混合液(0.1mg/mL)を順次ヘキサンで希釈し、0.1～5μg/mL 程度の濃度の標準液を調製する。

②　各標準液 0.3mL に内標準液（0.1mg/mL）10μL を添加し、その 1μL を GC/MS に注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、検量線を作成する(18)。

c)　試料の測定

試験溶液 1μL を GC/MS に注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、試料中の対象物質の濃度を内標準法で求める(18)。

d)　定量及び計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$試料濃度(\mu g/kg) = 検出量(ng) \times \frac{試験溶液量(mL)}{注入量(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(15)　GC の注入口セプタムからゴーストピークが出現することがある。その場合には、セプタムを GC に装着後、270℃で一夜程度パージしてから使用する。

注(16)　カラムとして DB-1、HP-1、DB-5、HP-5 等を用いることができる（備考 1)。カラム温度等の条件は適宜決定する。

注(17)　内標準物質として次の物質を用いた場合は、フルオレン-d_{10}：176、フェナントレン d_{10}：188、p-ターフェニル-d_{14}：244、HCB-$^{13}C_6$：290 等をモニターイオンとして用いる。

注(18)　サロゲート物質を用いた場合は、内標準物質のかわりにサロゲート物質を用いて定量を行ってもよい。この場合、内標準物質はサロゲート物質の回収率の確認に用いる。

(6)　分析フローシート

湿試料
Ⅱ3.1で調整した湿試料20g
丸底フラスコ1L
サロゲート溶液(0.1mg/mL)適当量
水蒸気蒸留
留出液200mLまで
留出液
分液ロート300mL［A］
塩化ナトリウム10g
ヘキサン20mL
振とう抽出
10分間
ヘキサン層
分液ロート［A］
水層
分液ロート［B］
ヘキサン20mL
振とう抽出
←合わせる
ヘキサン層
分液ロート［A］
水層
廃棄
脱水
硫酸ナトリウム
濃縮
濃縮器　約5mL
窒素吹き付け　約1mL
前処理液
シリカゲルカラム
前処理液及び前処理液容器のヘキサン洗液を負荷し、液面を充填剤の上端まで下げる。
ヘキサン20mLを流下させる。流下したヘキサンは廃棄。
5%アセトンーヘキサン混合溶液100mLを流下させる。
※2　シリカゲルカラムは使用前にヘキサン10mLで洗浄しておく
溶出液
ナス型フラスコ
濃縮
濃縮器　約5mLまで
移し替え
褐色目盛付試験管
窒素吹き付け　0.3mL
内標準液(0.1mg/mL)10μL
試験溶液
GC/MS測定

6.8　フタル酸エステル類

本分析方法で対象とするフタル酸エステル類は、下記に示すものをいう(1)。

フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、*フタル酸ジペンチル、*フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル。ただし、*フタル酸ジペンチル、*フタル酸ジヘキシルは混合物(2)であるが、本分析方法ではフタル酸ジ-*n*-ペンチル、フタル酸ジ-*n*-ヘキシルを対象とする。

注(1)　水中から検出されるフタル酸エステル類では、フタル酸-*n*-ブチル、フタル酸ジエチルヘキシルは特に高濃度、高頻度で検出される。その次にフタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル等が検出される。

注(2)　市販のフタル酸ジヘキシルは約 13 種類の異性体の混合物である。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(1)　測定方法の概要

試料を振とう機と超音波照射器を用いてアセトニトリルで抽出する。このアセトニトリル抽出液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にかけ、フタル酸エステル画分を分取し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。GPC を使用しない場合は、アセトニトリル抽出液に 5%塩化ナトリウム水溶液を加えた後、ヘキサンに転溶し、フロリジルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップして、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

なお、フタル酸エステル類は試薬、溶媒類、器具類からの汚染、操作中及び空気中からの汚染が測定結果に大きく影響を及ぼすので、細心の注意が必要である。操作中及び空気中からの汚染を避けるため、試薬、溶媒類、器具類の管理上、クリーンルームで試験を行うことが望ましい。クリーンルームがない場合は、空気との接触量、接触時間を最小にする必要性がある。

(2)　試薬(3)

a)　**水**(4)：フタル酸エステル類を含まない水（例として清浄な地下水や有機溶媒で洗浄した水）(5)を活性炭カートリッジ(6)に通したもの（備考１）

b)　**アセトニトリル**：残留農薬・PCB 試験用またはこれと同等以上のもの(7)。使用直前に開封する。

c)　**ヘキサン**：残留農薬・PCB 試験用またはこれと同等以上のもの(7)。使用直前に開封する。

d)　**フタル酸エステル標準物質**：市販標準試薬、または特級試薬。ヘキサンに溶解させ、1mg/mL 標準液を調製する。暗所-5℃以下で保存する。

e)　**サロゲート物質（フタル酸ジエチル-d_4、フタル酸ジイソブチル-d_4、フタル酸ジ-*n*-ブチル-d_4、フタル酸ジ-*n*-ヘプチル-d_4、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d_4、フタル酸ブチルベンジル-d_4、フタル酸ジシクロヘキシル-d_4）**：市販標準試薬。ヘキサンに溶解し 100μg/mL 標準液を調製し、この標準液をアセトンに溶解して、0.1μg/mL の混合標準液も調製する。暗所-5℃以下で保存する。

f)　**内標準物質（4-クロロトルエン-d_4、ナフタレン-d_8、ビフェニル-d_{10}、フェナントレン d_{10}、フルオランテン-d_{10}、クリセン-d_{12}、ペリレン-d_{12}）**：市販標準試薬。ヘキサンに溶解し 1mg/mL 標準液を調製し、またこの標準液をアセトンに溶解して、1～10μg/mL の混合標準液を調製する。暗所-5℃以下で保存する。

g)　**硫酸ナトリウム**：PCB・フタル酸エステル試験用(8)。使用直前に開封する。

h)　塩化ナトリウム：JIS K8150 に規定する塩化ナトリウムまたは同等品以上のものを 500～700℃で 8 時間加熱後、汚染のないところで放冷したもの。

i)　含水フロリジル：残留農薬試験用フロリジル（60/100 メッシュ）を 130℃で 16 時間加熱し、デシケーター内で放冷する。このフロリジル 100g を共栓付き三角フラスコに取り、水 5.7mL 加えて栓をし、時々振りまぜながら均一になるまで 4～5 時間放置したもの。

j)　ヘリウム：ヘリウム（純度 99.999 %以上）

k)　窒素：窒素吹き付けに使用するガスは高純度窒素ガス（純度 99.999%以上）を使用する。ただし、フタル酸エステル類の汚染が認められる窒素ガスの場合には活性炭カートリッジを通して使用する。

l)　その他の試薬：特級試薬。使用直前に開封する。

注(3)　有機溶媒、試薬、水は定量に支障のないものを使用する。有機溶媒、試薬、水、ガラス器具等は汚染を受け易いので、細心の注意を払う。

注(4)　市販のミネラルウォーターの中にはフタル酸エステル汚染の比較的少ないものがある。あらかじめチェックすれば、使用可能なミネラルウォ―ターもある。

注(5)　水を貯蔵するタンクは、塩化ビニール製で、かつ空気との接触口に活性炭をつけていない場合が多い。タンクは、四フッ化エチレン樹脂製にし、空気との接触口は必ず活性炭をつける。

注(6)　活性炭カートリッジはステンレス製、もしくは四フッ化エチレン樹脂製であることが望ましい。

注(7)　開封とともに、アセトン・アセトニトリルはヘキサンより早く DBP、DEHP 等に汚染される。開封後、数時間経過したら、新たに未開封のものを開封して使用する。なお、1000 倍残留農薬・PCB 試験用のアセトニトリルに比較して、HPLC 用のアセトニトリルは DBP、DEHP 等の汚染が少ない場合が多い。

注(8)　PCB・フタル酸エステル試験用は残留農薬試験用に比較して、DBP、DEHP 等の汚染量は約 1/3 である。無視できない汚染が認められる場合には、500～700℃で 8 時間程度加熱した後、汚染のない場所で放冷してから用いる。

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具

①　全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等：使用時にアセトン及びヘキサンで洗浄して用いる。

②　共栓付遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管、カラムクロマトグラフ管等(9)：200℃以上の温度で 2 時間以上加熱し、汚染のないところで放冷する。摺り合わせのある器具については SPC 摺り合わせ、または透明摺り合わせを使用する。

b)　超音波照射器（超音波洗浄器でもよい）

c)　遠心分離機

d)　振とう機

e)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

f)　マイクロシリンジ

g)　高速液体クロマトグラフィー用充てんカラム：水溶媒有機溶媒両用タイプで排除限界分子量 40,000 以下のポリビニルアルコール系ハードゲル（通称、GPC）をステンレス鋼製分離管（内径は 8～20mm、長さは 300mm）に充てんしたもの(10)

h)　含水フロリジルカラム：長さ 30cm、内径 1cm のガラス製カラムクロマトグラフ管に 2g のフロリジルをヘキサンを用いて湿式充填し、この上部に硫酸ナトリウムを 1cm 積層したもの

i） **高速液体クロマトグラフ**：GPC カラムを使用して、フタル酸エステル画分を分取するのに使用する。

j） **ガスクロマトグラフ質量分析計**

① **ガスクロマトグラフ（GC）**

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

② **質量分析計（MS）**

インターフェース温度：150～280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

注(9)　試料採取容器にもガラス製のものを用いる。他のガラス器具と同様に 200℃以上の温度で 2 時間以上加熱した後、放冷したものを使用する。

注(10)　一例として、Shodex Asahipak GF-310HQ（備考 1）。

(4)　前処理操作

a)　前処理液の調製

① Ⅱ3.1 で調製した湿試料 20g を共栓付遠沈管 100mL に取り、所定量のサロゲート物質(11)を添加後、アセトニトリル(12)30mL を加えて 5 分間振とうする。

② さらに、超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。この抽出分離操作を計 2 回行い、このアセトニトリル抽出液を合わせ前処理液とする。前処理液はメスシリンダー等で液量を測っておく。

b)　試験溶液の調製

以下の b)-1　GPC 分画または b)-2　溶媒抽出のいずれかの方法で a)の前処理液のクリーンアップを行い、試験溶液を調製する。

b)-1　GPCによる分画

① 前処理液の 15mL を共栓付試験管に移し、窒素を穏やかに吹き付けて 1～5mL(13)(14)に濃縮する。

② ①の濃縮液を下記の条件例を参考に GPC カラムに注入して、フタル酸エステル画分(15)を共栓付試験管に分取する。

［GPC カラムによるフタル酸エステル分画の分取条件］(16)

使用カラム：ポリビニルアルコール系ハードゲルの GPC カラム(10)

移動相：アセトニトリル(17)

流速：最高分離能を示す流速（一例として、内径 8mm の Shodex Asahipak GF-310HQ の場合には 0.5～0.6mL/min）（備考 1）

カラム槽温度：30℃

③　②で得たフタル酸エステル画分に窒素を穏やかに吹き付けて 1mL に濃縮(13)し、さらに硫酸ナトリウムを加えて脱水した後、内標準液を所定量添加し、試験溶液(18)(19)とする。

b)-2　溶媒抽出

①　前処理液の 15mL を、あらかじめ 5%塩化ナトリウム溶液 100mL を入れた分液ロート 300mL に加える。

②　これにヘキサン 25mL を加え 5 分間振とう抽出する。この抽出操作を計 2 回行い、ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、40℃以下の水浴中で濃縮器(20)を用いて、10mL 程度まで濃縮する。

③　この濃縮液を含水フロリジルカラムに負荷し、1mL/分程度の流速で液面を充填剤上端まで下げた後、ヘキサン 50mL(21)を同流速で流す。このヘキサン溶出液は捨てる。

④　含水フロリジルカラムから 0.5%アセトニトリル－ヘキサン溶液 100mL(22)を用いて、1mL/分程度の流速でフタル酸エステルを溶出させる。この溶出液は硫酸ナトリウムで脱水後、40℃以下の水浴中で濃縮器(20)を用いて、10mL 程度まで濃縮し、さらに窒素を穏やかに吹き付けて 1mL(23)とし、内標準液を所定量添加し、試験溶液(18)(19)とする。

c)　操作ブランク試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、a)及び b)の操作を行って試験溶液を調製したものを操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、試料の検出量から操作ブランク試験の検出量を差し引いて試料の検出量とする。

注(11)　サロゲート法で測定しない場合には省略する。サロゲート法で測定する場合には測定対象の全フタル酸エステルのサロゲート物質を用いて行うことが望ましいが、DBP、DEHP 及び他のフタル酸エステル(1～2 物質)のサロゲート物質を用いて行ってもよい。

注(12)　アセトンでも可能である。アセトンはアセトニトリルに比較して、夾雑物をより多く抽出する。

注(13)　SPC 試験管を約 60℃の水浴中に浸けて、窒素を吹き付けると、アセトニトリル抽出液及びアセトニトリル画分は比較的早く濃縮できる。

注(14)　GPC カラムに 1 回に注入できる量から、濃縮量を決める。先端濃縮効果が得られるので、内径 8mm の GPC カラムでは 1 回に付き 500μL 注入することが可能である。内径 8mm の GPC カラムでは 1～2mL に濃縮して、数回注入する。

注(15)　使用する GPC カラム、及びその内径等により、フタル酸エステルの溶出パターンが異なるので、あらかじめフタル酸エステル画分を確認すること。試料によっては、フタル酸エステルが溶出後、多数の物質が長時間に渡り、溶出する場合がある。この場合、THF 溶媒を注入し、多数の物質を素早く溶出させて、次の操作に移る。

注(16)　高濃度のフタル酸エステル類を注入すると、注入口及び流路のラインを汚すので、特に注意すること。

注(17)　アセトンを用いても良いが、アセトンはアセトニトリルに比較して、脂肪等とフタル酸エステル類との分離が多少悪い。

注(18)　夾雑物の除去法として、硫酸処理がある。フタル酸イソプロピル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジフェニルは硫酸処理により加水分解する。それ以外のフタル酸エステルについては可能であるが、多数の夾雑物が発生するので、推奨しない。

注(19)　夾雑物が多い場合には、さらに他のカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ（フロリジル、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなど）を行う。

注(20)　活性炭で汚染を除去した窒素・空気等で減圧を解除する。

注(21)　含水フロリジルカラムクロマトグラフィーの第 1 画分には、分子状硫黄が溶出してくる。含水フロリジルカラムクロマトグラフィーのクリーンアップで単体硫黄を十分に除去できない場合には、測定溶液を還元銅カラムに通して、硫黄を除去する。

注(22)　あらかじめ含水フロリジルカラムクロマトグラフィーにおける各物質の溶出パターンと回収率を確認しておく。

注(23)　窒素吹き付けで濃縮する際、絶対に乾固させないこと。乾固させると、特にフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルは顕著に損失する。

(5)　測定

a)　GC/MS測定条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ

使用カラム：メチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコン
（内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm）

カラム温度：50℃(2min)→(約 10℃／min)→270℃（10min）

注入口温度：210～250℃

試料導入法：スプリットレス方式（60sec）、1μL 注入(24)

キャリヤーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm／秒

②　質量分析計

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：220～280℃（機種により 200℃以下でも可能）

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）(25)

測定質量数：表Ⅱ6.8-1 による。

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.8-1　測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
フタル酸ジエチル	149	177
フタル酸ジ-*n*-プロピル	149	209
フタル酸ジイソプロピル	149	209
フタル酸ジ-*n*-ブチル	149	223
フタル酸ジペンチル	149	237
フタル酸ジ-*n*-ヘキシル	149	251
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	149	167
フタル酸ジシクロヘキシル	149	167
フタル酸ブチルベンジル	149	206
［サロゲート物質］		
フタル酸ジエチル-d_4	153	
フタル酸ジイソブチル-d_4	153	
フタル酸ジ-*n*-ブチル-d_4	153	
フタル酸ジ-*n*-ヘプチル-d_4	153	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d_4	153	
フタル酸ブチルベンジル-d_4	153	
フタル酸ジシクロヘキシル-d_4	153	
［内標準物質］		
4-クロロトルエン-d_4	130	
ナフタレン-d_8	136	
ビフェニル-d_{10}	164	
フェナントレン d_{10}	188	
フルオランテン-d_{10}	212	
クリセン-d_{12}	240	
ペリレン-d_{12}	264	

b)　検量線(26)

①　含水フロリジルカラムでクリーンアップした場合には、フタル酸エステル混合標準液を適宜ヘキサンで希釈し 5 段階以上の濃度の標準液を調製する。GPC カラムでフタル酸エステル画分を分取した場合には、フタル酸エステル混合標準液を適宜アセトニトリルで希釈したものを調製する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

②　絶対検量線法を用いる場合(27)は、①で調製した混合標準液 1μL を GC/MS に注入し、得られた各対象物質のピーク面積値（または高さ）から対象物質ごとに検量線を作成する。

③　内標準法を用いる場合は、①で調製した混合標準液 1mL に所定量の内標準物質を加え、その 1μL を GC/MS に注入し、各対象物質と内標準物質とのピーク面積値（または高さ）の比から対象物質ごとに検量線を作成する。

④　サロゲートを用いる場合は、①で調製した混合標準液 1mL に所定量の内標準物質及びサロゲート物質を加え、その 1μL を GC/MS に注入し、各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積値（または高さ）の比から対象物質ごとに検量線を作成する。

c)　試料の測定

試験溶液 1μL を GC/MS に注入して測定を行う。

d)　定量及び計算

①　絶対検量線法を用いる場合(27)は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質のピーク面積値（または高さ）から検量線により検出量を求める。

② 内標準法を用いる場合は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質と内標準とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線により検出量を求める。
③ サロゲートを用いる場合(28)は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線により検出量を求める。
④ ①～③のいずれかで求めた検出量から次式により試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$試料濃度(\mu g/kg)=検出量(ng)\times\frac{試験溶液量(mL)}{注入量(\mu L)}\times\frac{粗抽出液量}{分取量}\times\frac{1}{W(g)}\times 1000$$

ここで、W(g)：試料採取量（乾燥試料に換算した量）

注(24) ゴーストピークがでない GC 注入口セプタムを使用する。一例として、スペルコのグリーンセプタム等がある（備考 1)。また GC 注入口のインジェクトライナーも油滴等が付着すると、ピークの分離の悪化及びゴーストピークの原因になるので、清浄な状態が保たれるようにインサートを維持管理する必要がある。

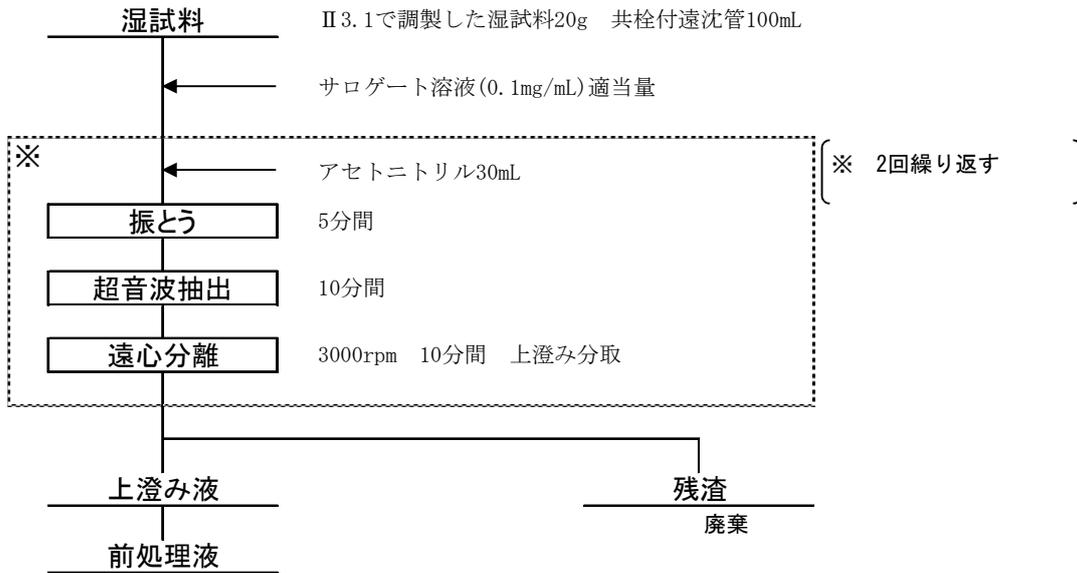
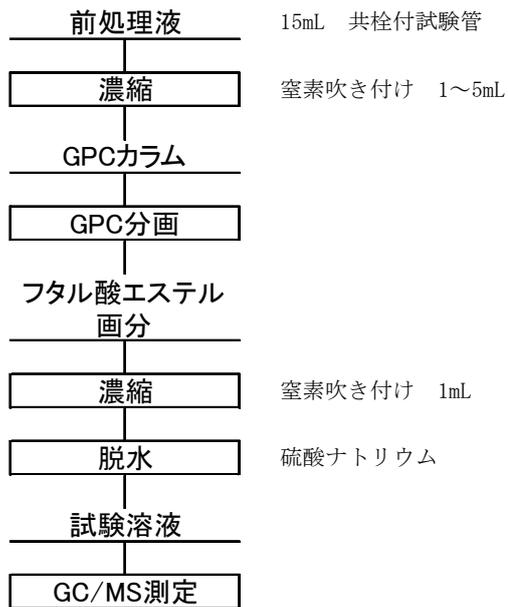
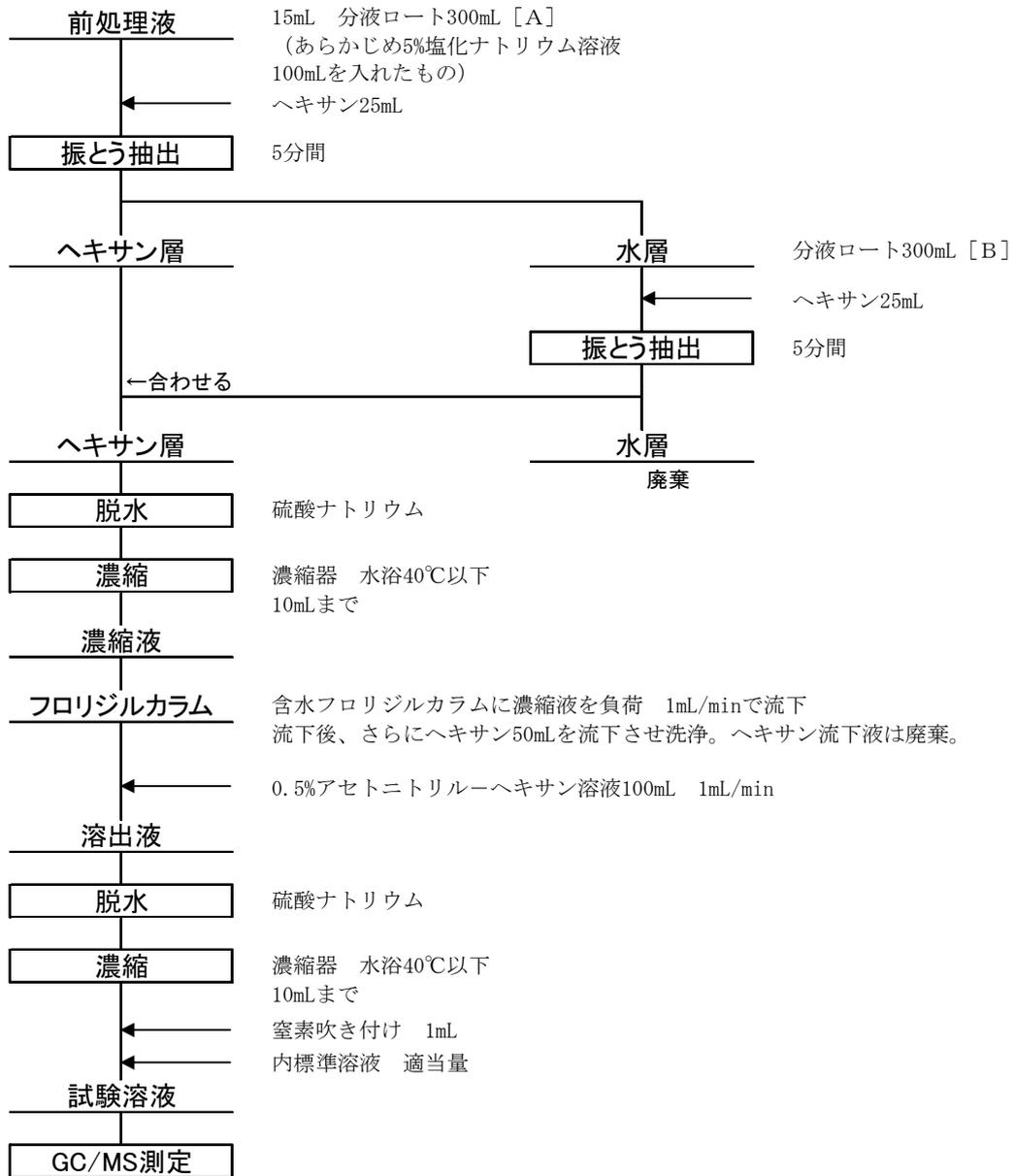
注(25) 十分な感度が得られる場合には SIM 測定の代わりにスキャン測定でもよい。

注(26) 各対象物質標準液、サロゲート物質標準液、内標準物質の標準液は汚染されやすい。汚染が認められらた場合には、再度調製する。

注(27) 絶対検量線法では定量値のばらつきが大きいので、内標準法またはサロゲート法を推奨する。

注(28) サロゲートを用いる場合は、サロゲート化合物と内標準物質とのピーク面積比を求め、相対感度係数からサロゲート化合物の重量を求め、その回収率を求めておく。この回収率が 70～130％の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値は棄却する。

(6)　分析フローシート

a)　前処理

b)　クリーンアップ（GPCによる分画）

c)　クリーンアップ（溶媒抽出）

6.9　アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)

(1)　測定方法の概要

試料を振とう機と超音波照射器を用いてアセトニトリルで抽出し、このアセトニトリル抽出液に塩化ナトリウム水溶液を加えた後、ヘキサンで抽出する。ヘキサン抽出液を脱水濃縮後、フロリジルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップして、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

なお、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルはブランクの影響を受けやすい(1)ため、分析を行うに当たり、十分注意する。

注(1)　アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHA）はフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHP）の代替品として使用されている。そのため、実験室内はDEHPと同様にDEHAで汚染されている可能性がある。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(2)　試薬

a)　**水**：アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルを含まない水（例として清浄な地下水やヘキサンで洗浄した水）(2)を活性炭カートリッジに通したもの（備考１）

b)　**アセトニトリル**：残留農薬・PCB試験用またはこれと同等以上のもの(3)

c)　**ヘキサン**：残留農薬・PCB試験用またはこれと同等以上のもの(3)

d)　**アセトン**：残留農薬・PCB試験用またはこれと同等以上のもの(3)

e)　**硫酸ナトリウム**：PCB･フタル酸エステル試験用(4)

f)　**塩化ナトリウム**：JIS K8150 に規定する塩化ナトリウムまたは同等品以上のもの 500～700℃で8時間程度加熱した後、汚染のない場所で放冷して用いる。

g)　**含水フロリジル**：残留農薬試験用フロリジル（60/100メッシュ）を130℃で16時間加熱し、デシケーター内で放冷する。このフロリジル100gを共栓付き三角フラスコに取り、水5.7mL加えて栓をし、時々振りまぜながら均一になるまで4～5時間放置したもの。

h)　**その他の試薬**：特級試薬。

i)　**アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHA)標準液**：市販標準試薬をヘキサンに溶解し 1mg/mLの標準液を調製する。暗所-5℃以下で保存する。1mg/mLの標準液をヘキサンで適宜希釈して所定濃度の混合標準液を調製する。

j)　**サロゲート溶液（DEHA-d_8）**：市販標準試薬をヘキサンに溶解し0.1mg/mL標準原液を調製する。暗所-5℃以下で保存する。0.1mg/mL のサロゲート溶液をアセトンに溶解して、0.1μg/mLのサロゲート溶液も調製する。

k)　**内標準液（フルオランテン-d_{10}）**：市販標準試薬をヘキサンに溶解し 1mg/mL の内標準液を調製する。暗所-5℃以下で保存する。1mg/mL の内標準液（フルオランテン-d_{10}）をアセトンに溶解して、1～10μg/mLの内標準液も調製する。

注(2)　タンクの材質等より汚染が認められる場合がある。その為、ヘキサン洗浄の操作を加えた。DEHA は通常、水道水から検出されない。水道水中の残留塩素を除去すればDEHAを含まない水とみなせる。

注(3)　300倍残留農薬試験用を用いると、GC/MSのクロマトグラム上にアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルと同一の保持時間にピークが認められる場合もある。

注(4)　無視できない汚染が認められる場合には、500～700℃で 8 時間程度加熱した後、汚染のない場所で放冷してから用いる。

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具

①　全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等：使用時にアセトン及びヘキサンで洗浄して用いる。

②　共栓付遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管、カラムクロマトグラフ管等(5)：200℃以上の温度で 2 時間以上加熱し、汚染のないところで放冷する。摺り合わせのある器具については SPC 摺り合わせ、または透明摺り合わせを使用する。

b)　超音波照射器（超音波洗浄器でもよい）

c)　遠心分離機

d)　振とう機

e)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

f)　マイクロシリンジ

g)　含水フロリジルカラム：長さ 30cm、内径 1cm のカラムクロマトグラフ管に 5g の含水フロリジルをヘキサンを用いて湿式充填し、この上部に硫酸ナトリウムを 1cm 積層したもの

h)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　質量分析計（MS）

インターフェース温度：150～280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

注(5)　試料採取容器にもガラス製のものを用いる。他のガラス器具と同様に 200℃以上の温度で 2 時間以上加熱した後、放冷したものを使用する。

(4)　前処理操作

a)　試料の前処理

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料 20g を共栓付遠沈管 100mL に取り、所定量のサロゲート物質(6)を添加後、アセトニトリル(7)50mL を加えて 5 分間振とうする。

② さらに、超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。

③ この抽出分離操作を計 2 回行い、上澄液を合わせた後、あらかじめ 5%塩化ナトリウム水溶液 500mL(8)を入れた分液ロート 1L に加える。

④ これにヘキサン 100mL を加え 5 分間振とう抽出する。

⑤ この抽出操作を計 2 回行い、ヘキサン層を合わせて硫酸ナトリウムで脱水後、30℃以下の水浴中でロータリーエバポレーターを用いて、約 10mL まで濃縮する。

⑥ さらに窒素を穏やかに吹き付けて約 5mL とし、前処理液とする。

b) 試験溶液の調製

① 前処理液を含水フロリジルカラムに負荷し、1mL/分程度の流速で液面を充填剤上端まで下げた後、ヘキサン 50mL(9)を同流速で流す。このヘキサン溶出液は捨てる。

② 含水フロリジルカラムから 1%アセトニトリル－ヘキサン溶液 100mL(10)を用いて、1mL/分程度の流速でアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルを溶出させる。この溶出液を硫酸ナトリウムで脱水し、30℃以下で水浴中ロータリーエバポレーターを用いて、10mL 程度まで濃縮し、さらに窒素を穏やかに吹き付けて 1mL(11)とし、試験溶液とする。

④ ただし、クリーンアップ不足である場合には、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー(12)、または活性炭含有フロリジルカラムクロマトグラフィー(13)を行う。

⑤ なお、内標準法で測定する場合には、試験溶液に内標準液を所定量添加後、GC/MS に注入する。

c) 操作ブランク試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(6) サロゲート法で測定しない場合には省略する。

注(7) アセトンでも可能である。アセトンはアセトニトリルに比較して、夾雑物をより多く抽出する。

注(8) ヘキサンの沸点は 68.8℃であり、アセトニトルの沸点は 81.6℃であるので、アセトニトリルが残留すると、カラムクロマトグラフィーに影響するので、5%塩化ナトリウムの洗浄は充分に行う必要性がある。

注(9) 含水フロリジルカラムクロマトグラフィーの第 1 分画には、分子状硫黄が溶出してくる。含水フロリジルカラムクロマトグラフィーだけのクリーンアップで単体硫黄を十分に除去できない場合には、試験溶液を還元銅カラム(有機元素分析用還元銅、60～80 メッシュ)に通して、硫黄を除去する。

注(10) あらかじめ含水フロリジルカラムクロマトグラフィーにおける DEHA の溶出パターンと回収率を確認しておく。

注(11) DEHA の感度はよくないので、0.25mL まで濃縮する場合が多い。

注(12) 試験溶液を含水シリカゲルカラム（10×300mm のカラムに 5g の含水シリカゲルをヘキサンで湿式充填し、この上層に硫酸ナトリウムを 2cm の高さに積層して調製）に負荷し、ヘキサン 50mL を流し、溶出液を捨てる。次に、5%アセトン－ヘキサン溶液 50mL を流し、この溶出液を、以下含水フロリジルカラムの場合と同様に、濃縮操作を行い、試験溶液を調製する。

［含水シリカゲルの作成方法］カラムクロマトグラフ用シリカゲルを 130℃で約 15 時間加熱後、透明摺り合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、密栓して室温まで放冷する。シリカゲルを撹拌しながら、シリカゲル 95g に対して水 5g を滴下して密栓し、発熱が

終了するまで、静かに混合する。さらに振とう機で 30 分振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中で 15 時間以上放置する。

注(13)　試験溶液を活性炭フロリジルカラム（10×300mm のカラムに 5g の 5%活性炭含有 5%含水フロリジルをヘキサンで湿式充填し、この上層に硫酸ナトリウムを 2cm の高さに層積して調製）に負荷し、ヘキサン 50mL を流し、溶出液を捨てる。次に、2%アセトン－ヘキサン溶液 50mL を流し、この溶出液を、以下含水フロリジルカラムの場合と同様に、濃縮操作を行い、試験溶液を調製する。

なお、含水活性炭フロリジルは以下のように作成する。精製活性炭 5g と 5%含水フロリジル 95g を透明摺り合わせ共栓付き三角フラスコに入れ、振とう機で 30 分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中に保存する。

［精製活性炭の作成方法］ダルコ G 活性炭 100g を 2L の分液ロートに取り、ベンゼン 1L で 30 分間振とう洗浄する。静置後、沈降した活性炭を別の分液ロートに移し、アセトン 1L つづいてベンゼン 1L で洗浄する。沈降した活性炭をガラスファイバーろ紙で減圧ろ過し、少量のアセトンでろ過・洗浄する。130℃で乾燥後、乳鉢で粉砕し、さらに 130℃で乾燥した後、透明摺り合わせ三角フラスコに移し、密栓し、デシケーター中に保存する。

(5)　測定

a)　GC/MS測定条件の例(14)

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

使用カラム：メチルシリコンまたは 5%フェニルメチルシリコン
（内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm）

カラム温度：50℃(2min)→(約 10℃/min)→260℃（10min）

注入口温度：250℃

試料導入法：スプリットレス方式（60sec）、1μL 注入

キャリヤーガス：ヘリウム、平均線速度：40cm／秒

②　質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：220～280℃（機種により 200℃以下でも可能）

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）(15)

測定質量数：表Ⅱ6.9-1 による。

表Ⅱ6.9-1　測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
DEHA	129	147
［サロゲート物質］		
DEHA-d_8	137	
［内標準物質］		
フルオランテン-d_{10}	212	

b)　検量線

① 絶対検量線法を用いる場合は、所定濃度の DEHA を調製し、それぞれ 1μL を GC に注入し、得られた DEHA のピーク面積値（または高さ）から検量線を作成する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出限界付近と予想される検出濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

② 内標準法を用いる場合は、所定濃度の DEHA に所定量のフルオランテン-d_{10} を加え、その 1μL を GC に注入し、DEHA とフルオランテン-d_{10} とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線を作成する。

③ サロゲート物質を用いる場合は、所定濃度の DEHA に所定量のフルオランテン-d_{10} 及び DEHA-d_8 を加え、その 1μL を GC に注入し、DEHA と DEHA-d_8 とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線を作成する。

c)　試料の測定

試験溶液の 1μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

d)　定量及び計算

① 絶対検量線法を用いる場合(16)は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質のピーク面積値（または高さ）から検量線により検出量を求める。

② 内標準法を用いる場合は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質と内標準物質とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線により検出量を求める。

③ サロゲート法を用いる場合(17)は、試験溶液 1μL を GC に注入し、得られた各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積値（または高さ）の比から検量線により検出量を求める。

④ ①～③のいずれかで求めた検出量から次式により試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W(g)：試料採取量（乾燥試料に換算した量）

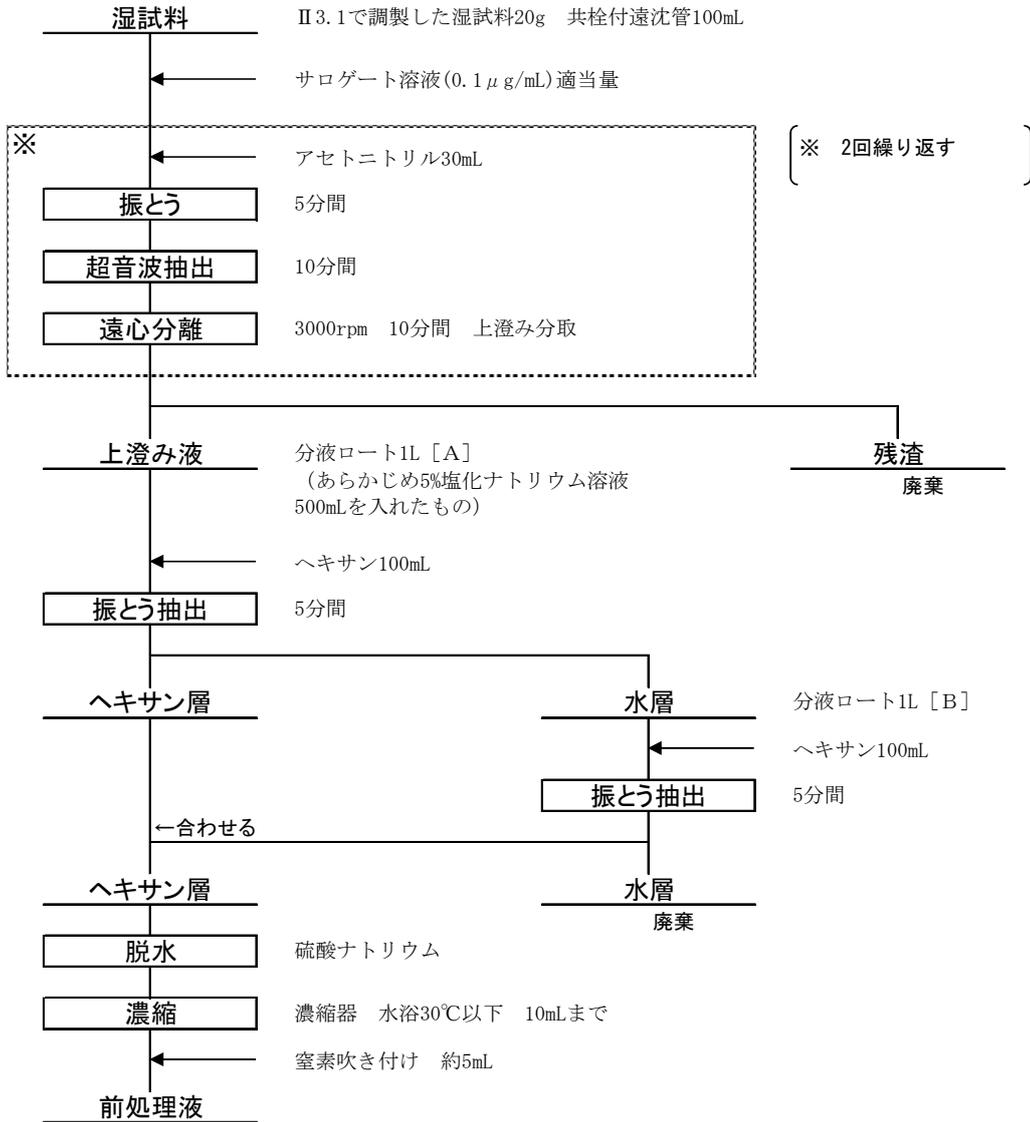
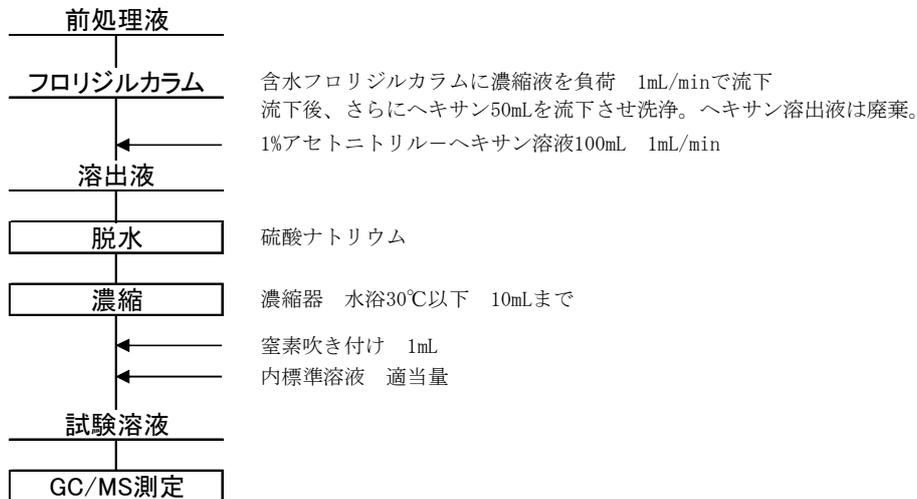
注(14)　セプタムブリードがあるので、セプタムを GC に装着し、270℃にして 1 晩パージしたものを使用する。注入口に油滴等が付着し、ピーク分離の悪化等が認められたら、インジェクトライナーの交換が必要である場合がある。

注(15)　十分な感度が得られる場合には SIM 測定の代わりにスキャン測定でもよい。

注(16)　絶対検量線法では定量値のばらつきが大きいので、内標準法またはサロゲート法を推奨する。

注(17)　サロゲートを用いる場合は、サロゲート化合物と内標準物質とのピーク面積比を求め、相対感度係数からサロゲート化合物の重量を求め、その回収率を求めておく。この回収率が 70～130％の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値は棄却する。

(6) 分析フローシート

a) 前処理

b) 試験溶液の調製

6.10　アルキルフェノール類、ビスフェノールA及びクロロフェノール類

アルキルフェノール類、ビスフェノール A 及びクロロフェノール類とは、次に挙げる物質を示す。

アルキルフェノール類

4-t-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-ヘプチルフェノール、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、ノニルフェノール

ビスフェノールA及びクロロフェノール類

ビスフェノールA、2,4-ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

6.10.1　トリメチルシリル誘導体化法

(1)　測定方法の概要

試料を酸性条件下、アセトンで抽出後、塩化ナトリウム溶液を加えてジクロロメタンで抽出する。ジクロロメタン層を脱水、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップする。アルキルフェノール類はそのまま、ビスフェノール A 及びクロロフェノール類はトリメチルシリル（TMS）誘導体化を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：蒸留水を活性炭カートリッジで処理したもの。

b)　**アセトン**：残留農薬試験用

c)　**ジクロロメタン**：残留農薬試験用

d)　**エタノール**：残留農薬試験用

e)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用。または JIS K 8987 に規定する硫酸ナトリウムを 700℃で 8 時間加熱後、放冷したもの。

f)　**塩化ナトリウム**：残留農薬試験用。または JIS K8150 に規定する塩化ナトリウムまたは同等品以上のものを 700℃で 8 時間加熱後、デシケーターで放冷したもの。

g)　**5%塩化ナトリウム溶液**：水 1L に塩化ナトリウム 50g を加えて溶解させ、活性炭カートリッジで処理したもの。

h)　**シリカゲル**：残留農薬試験用（60/100 メッシュ）を 130℃で 16 時間加熱し、デシケーター中で放冷・保存する。加熱後 1 日以上経ったものは、再加熱して使用する。また、シリカゲルは、ロットごとに活性が異なるので、ロットごとに溶出パターンを確認する。

i)　**5%含水シリカゲル**：シリカゲル 95g に対して水 5mL を撹拌しながら滴下して密栓し、発熱が終了するまで静かに混合する。さらに、振とう機で 30 分間振とう後、乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーター中でさらに 15 時間以上放置する。

j)　**還元銅**：有機元素分析用還元銅（60～80 メッシュ）。使用直前に使用する溶媒で洗浄する。ヘキサン中で保存する。

k)　***N,O*-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド（BSTFA）**：ガスクロマトグラフ用（冷所保管）

l)　**ヘリウム**：ヘリウム（純度 99.999 vol%以上）

m)　**窒素**：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 1 級（純度 99.999vol%以上）。

n)　**アルキルフェノール類標準液**：全ての標準液は、暗所-20℃以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。

① **4-*t*-ブチルフェノール標準液(1mg/mL)**：4-*t*-ブチルフェノール標準品 0.100g をそれぞれ全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

② **4-*n*-ペンチルフェノール標準液(1mg/mL)**：4-*n*-ペンチルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

③ **4-*n*-ヘキシルフェノール標準液(1mg/mL)**：4-*n*-ヘキシルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

④ **4-ヘプチルフェノール標準液(1mg/mL)**：4-ヘプチルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

⑤ **4-*t*-オクチルフェノール標準液(1mg/mL)**：4-*t*-オクチルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

⑥ **4-*n*-オクチルフェノール標準液(1mg/mL)**：4-*n*-オクチルフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

⑦ **ノニルフェノール標準液(1mg/mL)**：ノニルフェノール標準原液標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

o) **アルキルフェノール類混合標準液(10μg/mL)（ノニルフェノールは 100μg/mL）**(1)：全量フラスコ 100mL にアルキルフェノール類標準液(1mg/mL)を各 1mL（ノニルフェノールは 10mL）取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。ただし、添加回収率試験として試料に添加する混合標準液はアセトンで調製する。

p) **ビスフェノール A 及びクロロフェノール類標準液**：全ての標準液は、暗所-20℃以下で保存し、有効使用期間は分解が認められない場合 1 年間とする。

① **ビスフェノール A 標準液(1mg/mL)**：ビスフェノール A 標準品 0.100g をそれぞれ全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

② **2,4-ジクロロフェノール標準液(1mg/mL)**：2,4-ジクロロフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

③ **ペンタクロロフェノール標準液(1mg/mL)**：ペンタクロロフェノール標準品 0.100g を全量フラスコ 100mL にはかり取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。

q) **ビスフェノール A 及びクロロフェノール類混合標準液(10μg/mL)**：全量フラスコ 100mL にビスフェノール A 及びクロロフェノール類標準液(1mg/mL)を各 1mL を取り、ジクロロメタンを標線まで加えたもの。ただし、添加回収率試験として試料に添加する混合標準液はアセトンで調製する。

r) **内標準物質**

① **アルキルフェノール類用**：ナフタレン-d_8、フェナントレン-d_{10} の 10μg/mL ジクロロメタン溶液を調製する。

② **ビスフェノール A 及びクロロフェノール類用**：ピレン-d_{10} の 1μg/mL ジクロロメタン溶液を調製する。

s) **サロゲート物質（ビスフェノール A-d_{16} 及び 4-n-ノニルフェノール-d_{10}）**：ビスフェノール A-d_{16} 及び 4-*n*-ノニルフェノール-d_{10} の 10μg/mL アセトン溶液を調製する。

注(1) ノニルフェノールは多くの異性体混合物であるため、他の物質の 10 倍濃度とする。なお、通常環境中には他の物質よりも存在量が多い。

(3) 器具及び装置

a) **ガラス器具**

① **全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

②　共栓付遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管、カラムクロマトグラフ管等：あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

b)　超音波照射器（超音波洗浄器でもよい）

c)　遠心分離機：3000rpm 遠心分離可能なもの。定温（約 15℃以下）に保てる機器が望ましい。

d)　振とう機

e)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置

f)　マイクロシリンジ

g)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置。濃縮時おける試料溶媒に接触する部分のガラス器具類をあらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの。

h)　シリカゲルカラム：四フッ化エチレン樹脂コック付きの長さ 30cm、内径 10mm のガラス製カラムクロマトグラフ管に 5%含水シリカゲル 15g をヘキサンを用いて湿式充填し、上部に硫酸ナトリウムを 2cm 積層したもの。使用前に、ヘキサン 100mL で洗浄する。

i)　マイクロシリンジ。

j)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム(2)：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　質量分析計（MS）

インターフェース温度：150～280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

注(2)　例えば、J&W DB-5ms、Restek Rtx-5、HP HP-5ms、Supelco SPB-5、SGE BPX-5 等がある。

(4)　前処理操作

a)　抽出操作

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料 20～30g を共栓付遠沈管 100mL にはかりとり、塩酸 5mL 及びサロゲート物質（ビスフェノール A-d_{16}）2μg を加えて混合し、アセトン 50mL を加えて 10 分間振とう抽出する。

②　さらに、超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄を回収する。

③　この抽出分離操作を計 3 回行い、抽出液を合わせて 5%塩化ナトリウム溶液 500mL を入れた 1L 分液ロートに加える。これにジクロロメタン 50mL を加え 10 分間振とう抽出する。

④　この抽出操作を計 2 回行い、合わせたジクロロメタン層を硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮器で 5mL 程度まで濃縮して共栓付試験管に移し、さらに窒素吹き付けで約 0.5mL まで濃縮して前処理液とする。

b)　クリーンアップ

①　a）の前処理液をシリカゲルカラムに負荷し、液面をカラム充填剤上端まで下げる。

②　少量のジクロロメタンで抽出液の容器を洗い、洗液をシリカゲルカラムに負荷後、ヘキサン 100mL を流し、溶出液は捨てる。

③　次にアセトン 100mL を流す(3)。

④　得られた溶出液を濃縮器と窒素吹き付けで約 2mL まで濃縮する。

⑤　④の濃縮液にジクロロメタン 15mL を加えて混合し、硫酸ナトリウムで脱水後、窒素吹き付けで約 2mL まで濃縮したものを試料溶液とする。

c)　試験溶液の調製

試料溶液をアルキルフェノール類用とビスフェノール A 及びクロロフェノール類用の 2 つに分け、アルキルフェノール類用は c)-1 を、ビスフェノール A 及びクロロフェノール類用は c)-2 の操作によりそれぞれ試験溶液を調製する。

c)-1　アルキルフェノール類

内標準物質（ナフタレン-d_8 及びフェナントレン d_{10} の各 1μg/mL ヘキサン溶液）1mL を添加後、さらに窒素気流吹き付けで 1mL まで濃縮し、試験溶液とする。

c)-2　ビスフェノールA及びクロロフェノール類

①　ビスフェノール A 及びクロロフェノール類用に *N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド（BSTFA）200μL を加え、すばやく栓をしてよく振り混ぜた後、室温で 1 時間放置し、トリメチルシリル（TMS）誘導体化する。

②　この後、窒素を吹き付けて 0.2～0.3mL まで濃縮する。

③　内標準物質（ピレン-d_{10} 1μg/mL ジクロロメタン溶液）1mL を添加後、さらに 1mL まで濃縮し、試験溶液とする(4)。

d)　操作ブランク試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(3)　事前に試料と同様の濃縮液に既知量の標準物質を添加したものを用いて、対象物質の溶出パターンを確認し、カラムクロマトグラフ操作に必要なヘキサン及びアセトンの量を求めておく。

注(4)　誘導体化後、窒素を吹き付けて濃縮する際、ビスフェノール A と 2,4-ジクロロフェノールの TMS 誘導体は乾固しても安定であるが、ペンタクロロフェノールの TMS 誘導体は誘導体化試薬の *N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドがある程度残存していないと、元のペンタクロロフェノールに戻ってしまうために乾固してはならない。また、十分な精度管理を実施すれば、アルキルフェノール類も TMS 誘導体化してもよい。

(5)　測定

a)　GC/MS測定条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン。内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm
カラム温度：60℃(1min)→(10℃/min)→280℃(5min)
注入口温度：280℃
試料導入方法：スプリットレス方式(60sec)、1μL 注入
キャリヤーガス：ヘリウム（平均線速度：40cm／sec）

② **質量分析計（MS）**

インターフェース温度：280℃
イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）
イオン化電圧：70eV
イオン源温度：250℃
検出法：選択イオン検出法（SIM 法）
測定質量数：表Ⅱ6.10-1 及び表Ⅱ6.10-2 による。
質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.10-1　アルキルフェノール類の測定質量数及び保持指標

測定物質	CAS Registry Number	PTRI*	測定質量数	
			定量用	確認用
4-*t*-ブチルフェノール	98-54-4	1306	135	107
4-*n*-ペンチルフェノール	14938-35-3	1461	107	164
4-*n*-ヘキシルフェノール	2446-69-7	1522	107	178
4-ヘプチルフェノール	1987-50-4	1668	107	192
4-*t*-オクチルフェノール	140-66-9	1614	135	107
4-*n*-オクチルフェノール	1806-26-4	1770	107	206
ノニルフェノール	104-40-5	1669-1801	135	107
ナフタレン-d_8	-	<1200	136	
フェナントレン-d_{10}	-	1794	188	

*：　PTRI, Programmed Temperature Retention Index

表Ⅱ6.10-2　ビスフェノールＡ及びクロロフェノール類の測定質量数及び保持指標

測定物質	PTRI	測定質量数	
		定量用	確認用
ビスフェノールAのTMS誘導体化物	2230	357	372
2,4-ジクロロフェノールのTMS誘導体化物	1372	219	234
ペンタクロロフェノールのTMS誘導体化物	1883	323	338
ビスフェノールA-d_{16}のTMS誘導体化物	-	368	386
ピレン-d_{10}	2140	212	

*　：PTRI, Programmed Temperature Retention Index
PTRIは*n*-アルカン基準物質とし、液相として5%フェニルメチルシリコンを用いた時の値である。

b)　検量線

b)-1　アルキルフェノール類

①　アルキルフェノール類混合標準液を分析法の検出下限及び定量上限と予想される濃度レベ

ルを含む5段階以上に適宜希釈したもの1mLに所定量の内標準物質とサロゲート物質を加え、窒素吹き付けにより1mLとしたものを検量線用試験溶液とする。

② 得られた検量線用試験溶液 1μL を GC/MS に注入し、各対象物質と内標準物質とのピーク面積値（または高さ）の比から対象物質ごとに検量線を作成する。検量線の作成は測定時ごとに行う。

b)-2　ビスフェノールA及びクロロフェノール類

① 混合標準液を分析法の検出下限及び定量上限と予想される濃度レベルを含む 5 段階以上適宜希釈したもの 1mL に、所定量のサロゲート物質を加え、窒素を吹きつけて 0.5mL 程度に濃縮し、(4)c)-2①～③により TMS 誘導体化、内標準の添加等の操作を行い 1mL としたものを検量線用試験溶液とする。

② 得られた検量線用試験溶液 1μL を GC/MS に注入し、。各対象物質のトリメチルシリル誘導体化物と内標準物質（サロゲート物質）とのピーク面積値（または高さ）の比から対象物質ごとに検量線を作成する。検量線の作成は測定時ごとに行う。

c)　試料の測定

① 測定対象物質及び内標準物質（サロゲート物質）の測定質量数（表Ⅱ6.10-1、表Ⅱ6.10-2に示す質量数(5)）を1つの測定対象物質について2つ以上設定する。

② 検量線作成後、試験溶液、操作ブランク試験溶液及び添加回収試験液の 1μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

③ 一定時間ごとに、検量線の中間濃度の標準液を測定し、期待値の 20%以内の変動であることを確認する。この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して、測定を再開する。

④ ①で設定した測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2つ以上の測定質量数のピーク面積比を計算する。

⑤ 測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求める。

d)　同定、定量及び計算

① 同定

対象物質あるいは対象物質のトリメチルシリル（TMS）誘導体化物の定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

② 定量(6)

得られた各対象物質あるいは対象物質の TMS 誘導体化物と内標準（サロゲート物質）とのピーク面積値（高さ）の比から検量線により検出量を求め、次式により、試料中の対象物質の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

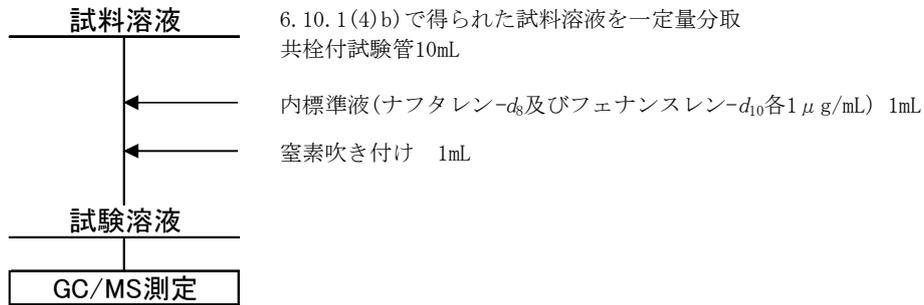
注(5)　定量用質量数が妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認用質量数を用いて定量を行う。

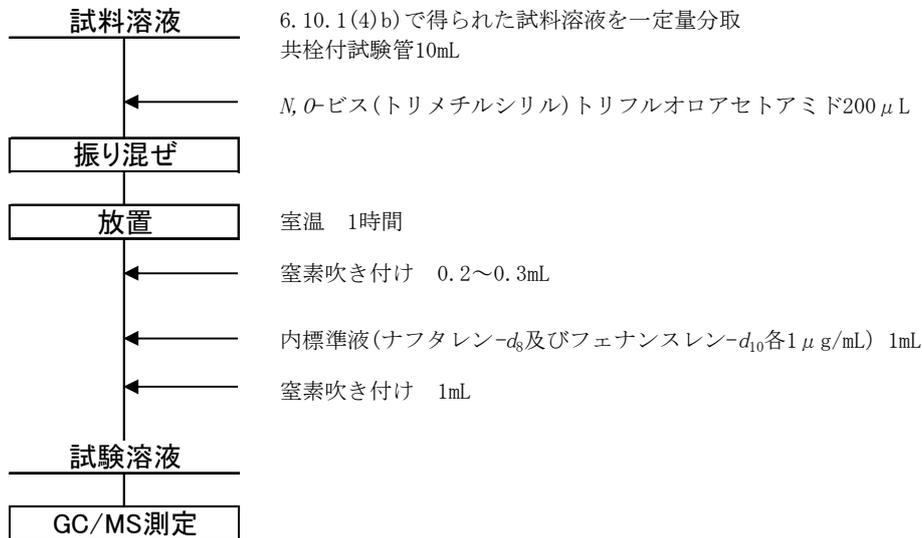
注(6)　ノニルフェノールは多くの異性体混合物であるので、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と合っているいくつかのピークを合計して定量してもよい。

(6)　分析フローシート

a)抽出操作及びクリーンアップ

湿試料
湿試料20g　共栓付遠沈管100mL
塩酸5mL
サロゲート物質(ビスフェノールA-d_{16}) 2μg
※
アセトン50mL
振とう
10分間
超音波抽出
10分間
遠心分離
3000rpm　10分間　上澄み分取
※　3回繰り返す
上澄み液
分液ロート1L［A］
（あらかじめ5%塩化ナトリウム溶液
500mLを入れたもの）
残渣
廃棄
ジクロロメタン50mL
振とう抽出
10分間
ジクロロメタン層
水層
分液ロート1L［B］
ジクロロメタン50mL
振とう抽出
10分間
←合わせる
ジクロロメタン層
水層
廃棄
脱水
硫酸ナトリウム
濃縮
濃縮器　水浴30℃以下　5mLまで
共栓付試験管へ移す
窒素吹き付け　約0.5mL
前処理液
シリカゲルカラム
含水フロリジルカラムに前処理液を負荷。
ヘキサン100mLを流下させ、ヘキサン溶出液は廃棄。
アセトン100mL　1mL/min
溶出液
脱水
硫酸ナトリウム
濃縮
濃縮器　水浴30℃以下　10mLまで
窒素吹き付け　約2mL
ジクロロメタン15mL
窒素吹き付け　約2mL
試料溶液

b)試験溶液の調製

【アルキルフェノール類】

【ビスフェノールA及びクロロフェノール類】

6.10.2　エチル誘導体化法

(1)　測定方法概要

試料はメタノール抽出し、メタノール飽和ヘキサンで洗浄する。塩化ナトリウム溶液で希釈し、ジクロロメタンで抽出する。ジクロロメタン層を水洗し、脱水後濃縮乾固し、エチル誘導体化を行い、フロリジルカートリッジカラムによりクリーンアップを行い濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

備考 2　本分析方法中ではアルキルフェノール類及びビスフェノール A についてのみ測定条件等を記載しているが、クロロフェノール類（2,4-ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール）についても同時分析が可能である。本分析方法でクロロフェノール類の分析を行う場合は事前に測定条件等を確認すること。

(2)　試薬

a)　**水**：市販ミネラルウォーター
b)　**ジクロロメタン**：残留農薬試験用
c)　**アセトン**：残留農薬試験用
d)　**ヘキサン**：残留農薬試験用
e)　**メタノール**：残留農薬試験用
f)　**エタノール**：残留農薬試験用
g)　**ジエチルエーテル**：残留農薬試験用
h)　**硫酸ジエチル**：試薬1級
i)　**水酸化カリウム**：JIS K 8574 に規定するもの。またはこれと同等以上のもの。
j)　**硫酸ナトリウム**：6.10.1(2)e)による。
k)　**塩化ナトリウム**：6.10.2(2)f)による。
l)　**フロリジルカートリッジカラム**：ここではウォーターズ社製 Sep-Pak Cartridges Florisil 等。同等品であれば他の製品でも良い（備考 1)。使用前に 4%ジエチルエーテル－ヘキサン溶液 10mL で洗浄しておく。
m)　**アルキルフェノール類及びビスフェノール A 標準液**：6.10.1(2)n)及び p)による。ただし、ジクロロメタンに代えてアセトンで調製したものとする。
n)　**内標準物質**：市販標準試薬のアセナフテン-d_{10}、フェナントレン-d_{10}、フルオランテン-d_{10} のアセトン溶液を調製する。
o)　**混合標準液**：アルキルフェノール類及びビスフェノール A 標準液を希釈し 100μg/mL（ノニルフェノールは 1000μg/mL(1)）のアセトン溶液を調製する。検量線作成時にはこれをさらに希釈し、1μg/mL（ノニルフェノールは 10μg/mL）を使用する(2)。

注(1)　ノニルフェノールは多くの異性体混合物で、通常環境中には他の物質よりも存在量が多い。そのため他の物質の 10 倍濃度とする。
注(2)　試験溶液調製時の濃縮率を高め、定容量を少なくすることにより検出下限を下げる場合は、混合標準液の濃度も適宜薄める。

(3)　器具及び装置

a)　**濃縮器**：ロータリーエバポレーター、またはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置
b)　**超音波照射器**：超音波洗浄機でもよい。
c)　**遠心分離機**
d)　**分液ロート**

e)　**KD 濃縮管（10mL　標線付き）**

f)　**小ロート**

g)　**水浴**

h)　**共栓付遠心管**：容量 100mL のものであって、あらかじめ水及びアセトンで洗浄したもの

e)　**ガスクロマトグラフ質量分析計**

①　**ガスクロマトグラフ（GC）**

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　**質量分析計（MS）**

インターフェース温度：150～280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化電圧：70eV

(4)　前処理操作

a)　抽出操作

①　Ⅱ3.1 で調製した湿試料 10g を共栓付遠心管 100mL にはかりとり、メタノール 30mL を加えてよく混合する。

②　超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。

③　この操作をもう一度繰り返し、上澄液を合わせて分液ロート 100mL に移す。

④　これにメタノール飽和ヘキサン 20mL を加えて振とうし、静置する。

⑤　メタノール層を、あらかじめ 5%塩化ナトリウム溶液 200mL を入れた分液ロート 300mL［A］に入れ、ジクロロメタン 50mL を加えて振とう抽出を行い、ジクロロメタン層は別の分液ロート 300mL［B］に移す。

⑥　ジクロロメタン 50mL による抽出をもう一度繰り返し、抽出液を分液ロート［B］に合わせる。この抽出液に水 50mL を加えて振とうし、水洗を行う。

⑦　ジクロロメタン層を硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮器で 5mL 程度まで濃縮して KD 濃縮管 10mL に移し、さらに窒素を吹き付けて乾固させたものを試料抽出物とする。

b)　試験溶液の調製

①　a)の試料抽出物に 1mol/L 水酸化カリウム－エタノール溶液 0.5mL を加え(3)、次いで硫酸ジエチル 0.2mL を加え(4)室温で 10 分間放置する。

②　1mol/L 水酸化カリウム－エタノール溶液を液量が 5mL となるよう加えて栓をし、70℃

の水浴中で 1 時間放置する(5)。室温に戻した後、水を液量が 8mL となるよう加え、よく振り混ぜて固形物を溶解させる(6)。これに内標準液（各 0.5μg/mL　ヘキサン溶液）1mL を加えて栓をして激しく振り混ぜて静置する(7)。

③　別の KD 濃縮管にグラスウールで栓をし、約 3g の硫酸ナトリウムを乗せた小ロートをセットする。これに②のヘキサン層の約 0.7mL をパスツールピペットで分取し(12)、硫酸ナトリウムの上の全体に広がるようにしみ込ませ、ヘキサン 3mL で溶出させる。この溶出液を窒素気流下で乾固し、4%ジエチルエーテル－ヘキサン溶液 1mL に溶解する。

④　③の溶液を、フロリジルカートリッジに負荷し、4%ジエチルエーテル－ヘキサン溶液を流下させ、最初からの溶出液 8mL を採取する(9)。これを窒素気流下で 0.5mL まで濃縮し試験溶液とする。

c)　操作ブランク試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(3)　1mol/L 水酸カリウム－エタノール溶液を加えてから、KD 濃縮管を軽く振り、窒素気流で乾固したときに濃縮管内面に付着している試料にもよく接触させるようにする。

注(4)　硫酸ジエチルを加えてしばらくすると硫酸カリウム生成により固化するため、硫酸ジエチルを加えたら直ちに軽くふりまぜる。また、硫酸ジエチルはアルキル化剤であり有害であるので皮膚への接触には注意する。皮膚に付いたときは直ちに石鹸でよく洗う。(硫酸ジメチルよりは有害性は小さい)

注(5)　ケン化処理。この操作によりフェネトール体（フェノール類のエチルエステル）と極性の似かよったエステル類を加水分解し、あとのフロリジルカートリッジによるクリーンアップを効果的なものにする。検量線用試験溶液調製ではこの操作は不要である。

注(6)　固形物が溶解しにくいときはスパーテルで軽くつついて壊すと簡単に溶解する。

注(7)　この段階で内標準を入れる。フェネトール体と内標準物質とは物理化学的な性質が似ており、液々分配及びフロリジルカラムでの挙動もほとんど同じであるので、操作途中で添加しサロゲート的役割を持たせる。

注(8)　すでに内標準を加えサロゲート的性格を持たせてあるので、ヘキサン層の全量を採取する必要はない。

注(9)　使用するフロリジルカートリッジは、事前に溶出パターンを確認しておく。通常実試料の場合は標準液の場合より早く溶出するので、標準液で確認した溶出液量を採取すればよい。また、開封したカートリッジは必ずシリカゲルの入ったデシケーター内に保存する。

(5)　測定

a)　GC/MS測定条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン(10)、内径 0.32mm, 長さ 25m, 液相膜厚 0.52μm

カラム温度：60℃(1min)→(15℃/min)→280℃(5min)

注入口温度：250℃

試料導入法：スプリットレス方式（90sec)、1μL 注入

キャリヤーガス：He　カラムヘッド圧　7.5psi

② **質量分析計（MS）**

インターフェース温度：250℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：250℃

検出法：選択イオン検出法（SIM法）

測定質量数：表Ⅱ6.10-3による。

質量分析計の調整：MSに質量校正用標準物質（PFTBAまたはPFK）を導入し、MSの質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300程度以上の範囲で1質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.10-3　対象物質及び内標準物質の測定質量数

測定物質	測定質量数		内標準物質
	定量用	確認用	
［対象物質］			
4-*t*-ブチルフェノールのエチル誘導体化物	163	178	A
4-*n*-ペンチルフェノールのエチル誘導体化物	192	135	A
4-*n*-ヘキシルフェノールのエチル誘導体化物	206	135	A
4-*t*-オクチルフェノールのエチル誘導体化物	163	135	A
4-*n*-ヘプチルフェノールのエチル誘導体化物	135	220	A
4-*n*-オクチルフェノールのエチル誘導体化物	234	135	A
ノニルフェノールのエチル誘導体化物	177	163	B
ビスフェノールAのエチル誘導体化物	269	284	C
［内標準物質］			
A. アセナフテン-d_{10}	164		－
B. フェナントレンd_{10}	188		－
C. フルオランテン-d_{10}	212		－

b)　検量線

① 標準混合液（各1.0μg/mL、ノニルフェノールは10μg/mLアセトン溶液）を0～1.0mLの範囲で段階的にKD濃縮管10mLに取り、窒素気流で乾固する。

② 1moL/L水酸化カリウムーエタノール溶液0.5mLを加え、さらに硫酸ジエチル0.2mLを加え室温で10分間放置する。

③ これに、1mol/L水酸化カリウムーエタノール溶液を液量が5mLとなるよう加え、次いで水を液量が8mLとなるよう加え、振り混ぜて固形物を溶解させる。内標準液（各0.5μg/mLヘキサン溶液）1.0mLを加え、栓をして激しく振り混ぜる。

⑤ 静置後、パスツールピペットでヘキサン層の約0.7mLを取り、少量の硫酸ナトリウムを加えて脱水する。

⑥ この1μLをGC/MSに注入し、各対象物質（エチル誘導体化物）と内標準とのピーク面積比から検量線を作成する。

⑦ この検量線用試験溶液は一度作成すると何度でも使用できる(11)。

c)　試料の測定

①　測定対象物質及び内標準物質の測定質量数（表Ⅱ6.10-3 に示す質量数(12)）を 1 つの測定対象物質について 2 つ以上設定する。

②　検量線作成後、操作ブランク試験溶液、試験溶液及び添加回収試験液の 1μL を GC/MS に注入して、測定を行う。

③　一定時間ごとに、検量線の中間濃度の標準液を測定し、期待値の±20%以内の変動であることを確認する。この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して、測定を再開する。

④　①で設定した測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数についてクロマトグラムを記録し、2 つ以上の測定質量数のピーク面積比を計算する。

⑤　測定対象物質の定量用質量数及び内標準物質のピーク面積を求める。

d)　同定、定量及び計算

①　同定

対象物質のエチル誘導体化物の定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

②　定量(13)

得られた各対象物質と内標準とのピーク面積比から検量線により検出量を求め、次式により試料中の対象物質の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g/kg}) = \text{検出量(ng)} \times \frac{\text{試験溶液量(mL)}}{\text{注入量}(\mu\text{L})} \times \frac{1}{\text{W(g)}} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(10)　例えば、J&W DB-5ms、Restek Rtx-5、HP HP-5ms、Supelco SPB-5、SGE BPX-5 等がある。

注(11)　フェネトール体は原体のフェノールよりも安定であり、検量線用標準液は測定のたびごとに調製する必要はない。冷蔵庫内に保管すれば半永久的に使用できる。

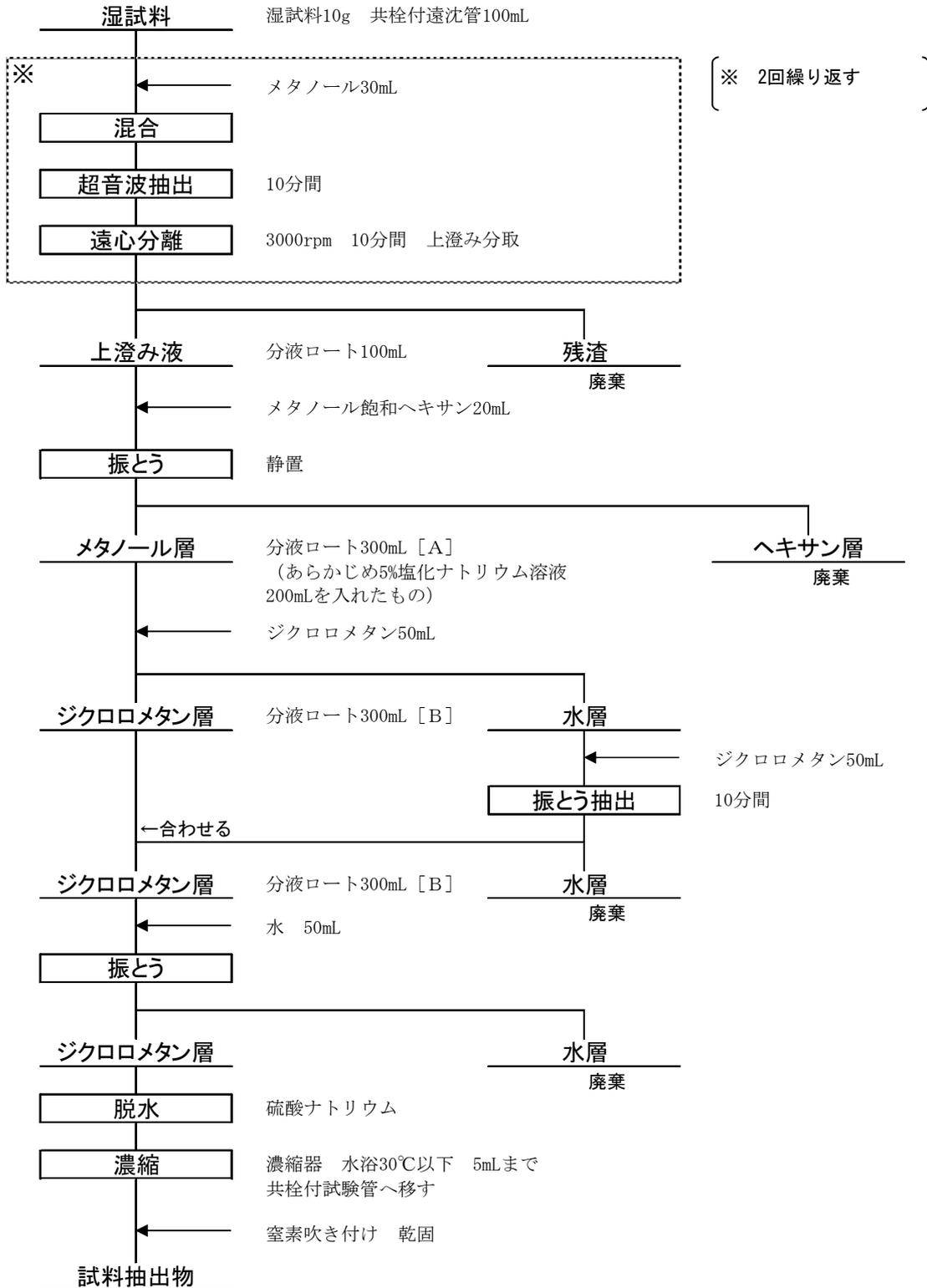
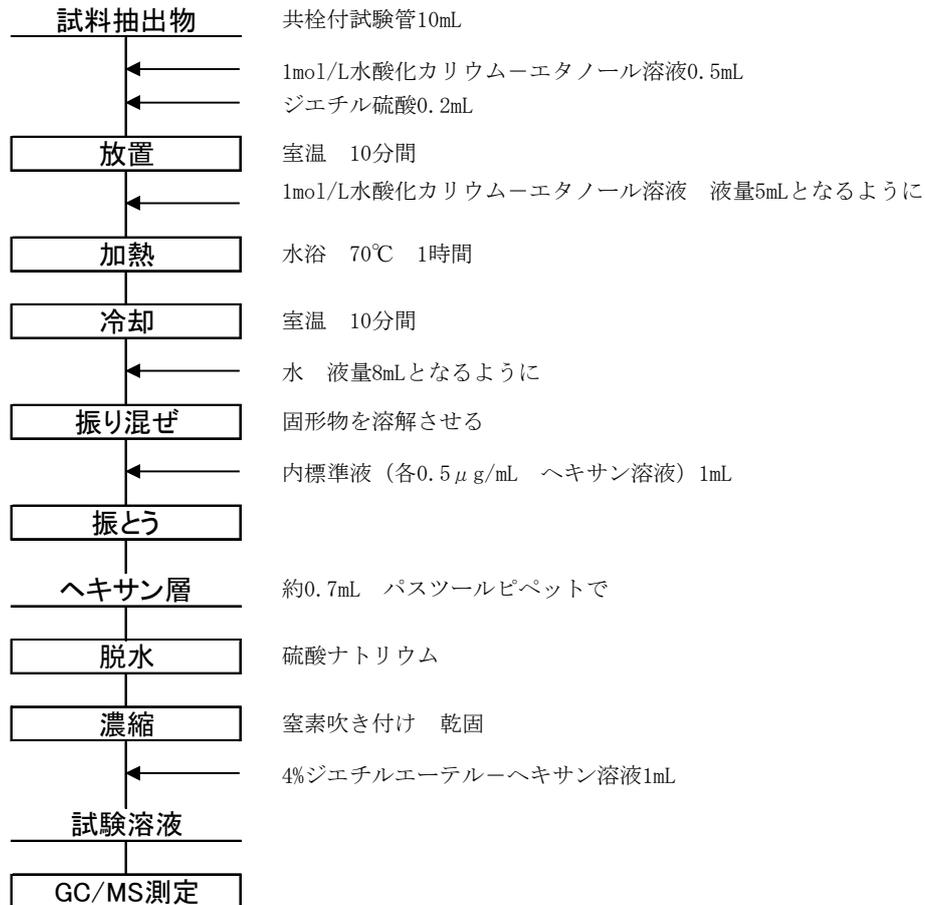
注(12)　定量用質量数が妨害を受ける場合は、妨害を受けていない確認用質量数を用いて定量を行う。

注(13)　ノニルフェノールは多くの異性体混合物であるので、定量用質量数と確認用質量数のピーク強度比が予想値と合っているいくつかのピークを合計して定量してもよい。

(6)　分析フローシート

a)　抽出操作

b)　試験溶液の調製

試料抽出物
共栓付試験管10mL
1mol/L水酸化カリウムーエタノール溶液0.5mL
ジエチル硫酸0.2mL
放置
室温　10分間
1mol/L水酸化カリウムーエタノール溶液　液量5mLとなるように
加熱
水浴　70℃　1時間
冷却
室温　10分間
水　液量8mLとなるように
振り混ぜ
固形物を溶解させる
内標準液（各0.5μg/mL　ヘキサン溶液）1mL
振とう
ヘキサン層
約0.7mL　パスツールピペットで
脱水
硫酸ナトリウム
濃縮
窒素吹き付け　乾固
4%ジエチルエーテルーヘキサン溶液1mL
試験溶液
GC/MS測定

6.11　エストラジオール類

本分析法の対象物質は 17α-エストラジオール、17β-エストラジオール、エチニルエストラジオールである。本方法は、遊離のエストラジオールのみを対象とし、抱合体の分解処理は行わない。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

6.11.1　エストラジオール類（メチル誘導体化－ガスクロマトグラフ質量分析法）

(1)　測定方法の概要

試料にサロゲート物質を添加し、メタノールで抽出した後、メタノール／ヘキサン分配を行う。ジクロロメタンに転溶後、脱水濃縮・乾固し、ジクロロメタン－ヘキサン混合溶液で溶解し、硫酸ナトリウムで脱水し、フロリジルカートリッジカラムでクリーンアップを行う。これを乾固し、ジメチル誘導体化処理を行う。反応終了後、水酸化カリウム－エタノール溶液と水を加えて 70℃で 1 時間アルカリ分解を行う。内標準（クリセン-d_{12}）のヘキサン溶液を加えて振とうし、ヘキサン層をフロリジルカートリッジカラムでクリーンアップし、濃縮してガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

(2)　試薬

a)　**水**：市販ミネラルウォーター
b)　**L-アスコルビン酸**：試薬特級
c)　**ヘキサン**：残留農薬試験用
d)　**ジクロロメタン**：残留農薬試験用
e)　**アセトン**：残留農薬試験用
f)　**メタノール**：残留農薬試験用
g)　**エタノール**：残留農薬試験用
h)　**エチルエーテル**：残留農薬試験用
i)　**酢酸メチル**：試薬1級
j)　**硫酸ジメチル**：試薬1級（新しく購入したものを使用すること）
k)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用
l)　**塩化ナトリウム**：残留農薬試験用
m)　**過塩素酸マグネシウム**：元素分析用（20～48 mesh）
n)　**1mol/L水酸化ナトリウム－メタノール溶液**：2gの水酸化ナトリウムにメタノールを加えて50mLとし、時々振り混ぜて溶解させる（調製時に水は加えないこと）。吸水しないように密栓して室温で保存する。
o)　**1mol/L水酸化カリウム－エタノール溶液**：56gの水酸化カリウムに水50mLを加え、ホットプレートで加熱して溶解させる。これを熱いうちに約950mLのエタノールに加えて調製する。使用後は冷蔵庫内に保管すると長期にわたり安定である（室温に放置しておくと徐々に黄色化する）。
p)　**フロリジルカートリッジカラム**：ウォーターズ社製　Sep-Pak　Cartridges Florisil等（備考1）。
q)　**C18カートリッジ**：ウォーターズ社製　Sep-Pak　Plus C18 Cartridges等（備考1）。
r)　**標準物質**：17α-エストラジオール、17β-エストラジオール、エチニルエストラジオール（市販標準試薬）
s)　**サロゲート物質**：17β-エストラジオール-16,16,17-d_3、17β-エストラジオール-2,4,16,16-

d_4（市販標準試薬）

t)　内標準物質：クリセン-d_{12}（市販標準試薬）

u)　標準液の調製(1)：

①　混合標準液：各対象物質の 1μL/mL（標準混合液 A）及び 0.1μg/mL（標準混合液 B）のアセトン溶液を調製する。

②　サロゲート溶液：サロゲート物質（17β-エストラジオール-2,4,16,16-$d_4$1μg/mL または 17β-エストラジオール-16,16,17-d_3）の 1μg/mL のアセトン溶液を調製する。

③　内標準液：内標準液は、クリセン-d_{12} 0.005μg/mL（内標準液 A）及び 0.0005μg/mL（内標準液 B）のヘキサン溶液を調製する。検量線作成時には標準液 A を使用する。

注(1)　混合標準、サロゲート及び内標準液の濃度は使用する MS の感度に合わせて調製しても良い。

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具

①　全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット、丸底型 KD 濃縮管等：使用時にアセトン、メタノール、またはヘキサンで洗浄して用いる。

②　共栓付遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管、カラムクロマトグラフ管等(5)：使用時にアセトン、メタノール、またはヘキサンで洗浄して用いる。

③　微量用 KD 濃縮管 10mL：最終試験溶液量が 10～50μL でマイクロシリンジでサンプリングが可能なもの。先端の内径が 2～3mm と極細のもの。

b)　超音波洗浄器

c)　遠心分離機

d)　振とう機

e)　濃縮器：ロータリーエバポレーターまたはクデルナダニッシュ（KD）濃縮装置。

f)　恒温水槽

g)　マイクロシリンジ。

h)　脱水管：例えば、パスツールピペットの先端部分を切断し、グラスウール、過塩素酸マグネシウム、グラスウールの順で充填した長さ約10cmのもの。これを3本作成し、直列に繋いで使用する。

i)　ガスクロマトグラフ質量分析計

①　ガスクロマトグラフ（GC）

キャピラリーカラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 15～30m の石英ガラス製、硬質ガラス製または内面を不活性処理したステンレス鋼製の内壁にジメチルポリシロキサンを 0.1～1.0μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

カラム槽温度：35～230℃で 0.5℃以内の温度調節の精度があり、測定対象物質の最適分離条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの。

試料導入方法及び試料導入部温度：試料導入方法は、スプリットレス、コールドオンカラム、昇温気化方式等のいずれかの非分割方式が行えるもの。スプリットレス方式のものは 200～270℃、コールドオンカラム方式のものは 50～100℃を保つ。また、昇温気化方式のものでは、初期温度 40～50℃から 100℃/min 程度で 250～280℃まで昇温する。

②　質量分析計（MS）

インターフェース温度：150～280℃
イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）
検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。
　または同等の方法が行えるもの。
イオン源温度：機器の最適条件にする。
イオン化電圧：70eV

(4)　前処理操作

a)　前処理

① 湿試料 10g(2)を遠沈管 50mL に取り、サロゲートを添加し(3)、メタノール 30mL を加え、スパーテルでかき混ぜてよく混合し、超音波洗浄器を用いて 10 分間抽出を行う。
② 3000rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄み液を分液ロート 100mL に移す。
③ 残渣にメタノール 30mL を加え、同じ抽出操作を行い、上澄み液を合わせる。
④ これにメタノール飽和ヘキサン 20mL を加え、振とう後、静置する。
⑤ メタノール層（下層）を、5%塩化ナトリウム水溶液 200mL を入れた分液ロート 500mL に移し、ジクロロメタン 50mL を加えて、振とう抽出を行って静置した後、ジクロロメタン層を三角フラスコ 300mL に取る。水層にジクロロメタン 50mL を加え再度振とう抽出し、抽出液を合わせる。
⑥ ジクロロメタン抽出液を硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮器で濃縮後、窒素を吹き付けて乾固する(4)(5)。
⑦ ジクロロメタン－ヘキサン混合溶液(1+1)1mL を加えて溶解させ、これをフロリジルカートリッジカラムに負荷する（備考 1）。濃縮管はさらにジクロロメタン－ヘキサン混合溶液(1+1)1mL で洗浄し、洗液もフロリジルカートリッジカラムに負荷する。シリンジ 10mL をセットし、ジクロロメタン－ヘキサン混合溶液(1+1)溶液 10mL を流下させる。（負荷時の分も含めて）この画分は捨てる(6)。
⑧ 次いで 5%アセトン－ジクロロメタン溶液 6mL で対象物質を丸底型 KD 濃縮管 10mL(7)に溶出させ、窒素を吹き付けて乾固する。

b)　試験溶液の調製

① 乾固した試料に 1mol/L 水酸化ナトリウム－メタノール溶液(8)0.5mL を加え、50℃の水浴中で、窒素を吹き付けて充分乾固・乾燥する(9)。
② これに硫酸ジメチル 0.5mL を加え、析出している固体部分に硫酸ジメチルを接触させ、直ちにスパーテルを用いて KD 濃縮管の内面に付着している固形物をすりつぶし、スパーテルを入れたまま約 30 分間室温で放置する(10)。
③ 1mol/L 水酸化カリウム－エタノール溶液を 5mL の標線まで、次いで水を 8mL の標線まで加え、栓をして 70℃の水浴中で 1 時間加熱し、アルカリ分解を行う(11)。
④ 室温に放冷後、内標準液 B（クリセン-d_{12}0.0005μL/mL）2mL を加え、激しく振り混ぜて静置する。
⑤ 別の KD 濃縮管にグラスウールで栓をし、約 7g の硫酸ナトリウムを乗せた小ロートをセットする。これに⑤のヘキサン層をパスツールピペットで分取し(12)、硫酸ナトリウムの上の全体に広がるようにしみ込ませる。ヘキサン 5mL で流下させた溶出液に、窒素を吹き付け、乾固させる。
⑥ ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液(3+17)1mL で溶解させ、フロリジルカートリッジ(13)に負荷する。KD 濃縮管は少量のジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液(3+17)1mL で洗浄し、洗浄液もフロリジルカートリッジに負荷する。シリンジ 10mL をセットし、ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液(3+17)を流下させ、最初から（負荷時の分も含めて）の

8mL を微量用 KD 濃縮管に採取する。

⑦　窒素を吹き付けて乾固し、10～50µL のヘキサンで容器内面を洗うようにして底部に溶かし込み(14)、試験溶液とする。

c)　操作ブランク試験溶液の調製

メタノール 60mL にサロゲート及び水 5mL を添加したものについて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(2)　有姿のまま採取した試料から小石等の異物を除去し均質な状態とし、3000rpm で 10 分間遠心分離して脱水したものを使用する。Ⅱ4.1 により乾燥減量を求めておくこと。

注(3)　サロゲートの添加量は MS の感度により調整しても良い。サロゲート物質としては抱合体分解処理を行わない場合、17β-エストラジオール-16,16,17-d_3 より 17β-エストラジオール-2,4,16,16-d_4 のほうが好ましい（m/z300 及び 227 がほとんど無視できるほど小さい)。なお、本分析方法では対象としないが、抱合体の分解処理を行う場合、17β-エストラジオール-2,4,16,16-d_4 は塩酸含有メタノールでの加熱により H-D 交換が起こるのでサロゲート物質として使用できない。17β-エストラジオール-16,16,17-d_3 は塩酸含有メタノールで加熱しても H-D 交換は起こらない（但し、m/z227 はサロゲートからの寄与が大きく使用できない)。

注(4)　乾固する操作では加熱しすぎによる揮発ロスに充分注意すること。アルミヒートブロックによる加熱は内部が見えないので好ましくない。ヘアドライヤーによる加熱のほうが好ましい。

注(5)　遊離のエストラジオール類のみを対象とする。

注(6)　対象 3 物質のうちエチニルエストラジオールが最初に 15mL 程度から溶出しはじめるので、最初の 10mL（負荷分も含めて）を捨てる。この操作を行わないと、底質試料では誘導体化反応がうまく進行しない。また、本操作によりクロマトグラムが著しく改善される。なお、ここで使用するフロリジルカートリッジは使用前の洗浄はしなくてよい。

注(7)　先の尖ったスピッツ型の KD 濃縮管を用いると b)の試験溶液の調製で行う誘導体化操作の窒素吹き付けによる濃縮・乾固時に濃縮液が一ヶ所に集まり均一に乾燥できにくくなり、ジメチル誘導体の生成率のばらつきの原因になる。

注(8)　共栓付きメスシリンダー50mL に水酸化ナトリウム 2g を入れ、メタノールで 50mL とし、栓をして時々振り混ぜて溶解させる。使用時以外は栓をして水分が入らないようにしておく。

注(9)　溶媒のメタノールが揮散して無くなった時点からさらに 15 分間通気して十分に乾燥させる。また、ボンベからの窒素には、極めて微量ではあるが、水分が含まれていて十分に乾燥できず反応率が低くなることがある。（特に、梅雨期に製造されたものに著しい。）そこで窒素ラインの途中に 30cm 程度の過塩素酸マグネシウム管を接続して完全に脱水することが重要である。さらに、温度コントロールも重要であり 50±2℃を保つこと。（温度が高くなるとエチニルエストラジオールのピークが小さくなる。）本分析法の精度は、この乾燥操作が極めて重要な位置を占めているので、窒素ガスの脱水、恒温槽の温度コントロール及び通気速度に十分配慮し、分析に使用する窒素吹き付け装置を用いて、乾燥時間と誘導体生成率の関係を検討し、その装置の乾燥時間を決めること。各ピークが最高値を示し（クリセン-d_{12} とのピーク面積比)、経時的に安定しているところを乾燥時間とする。通気速度は通常溶媒を濃縮する時よりも強くする。

注(10)　本反応は硫酸ジメチルと接触すると瞬時に起こるが、固体の内部に硫酸ジメチルが

しみ込みにくいので、すりつぶして充分に接触させる。硫酸ジメチルは危険であるので絶対に皮膚に付けてはならない。もし、付着した場合は直ちに石鹸で洗うこと。

注(11)　固形物がある場合は、10 分程して内容物が暖まった状態で振り混ぜれば簡単に溶解する。

注(12)　全量を採取する必要はない。出来るだけ水が入らないように 80～90%採取する。きつく吸い上げると水が入りやすいのでゆっくり吸い上げる。

注(13)　カートリッジは使用直前にジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液(3+17)10mL で洗浄して使用すること。また、開封後は直ちに乾燥剤の入った清浄なデシケーター内に保管すること。

注(14)　微量用 KD 濃縮管での窒素吹き付けによる 10～50μL までの濃縮の最終段階で器壁に付着しやすいので、いったん乾固して、少量のヘキサンで器壁内面に付着したものを洗い落とすようにする。ヘキサン量は MS の感度に応じて目標検出下限を達成できるようにする。

(5)　測定

a)　GC/MS測定条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

カラム：溶融シリカキャピラリーカラム。内径 0.2mm、長さ 25m、液相膜厚 0.52μm

液相：5%　フェニルメチルシリコン

カラム温度：60℃(1min)→(20℃／min)→280℃(10min)(15)

注入口温度：260℃

注入法：スプリットレス法（1.5 分後パージ、2μL 注入）

キャリヤーガス：He　カラムヘッド圧　15psi

②　質量分析計（MS）

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70eV

イオン源温度：250℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

測定質量数：対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定質量数を表Ⅱ6.11-1 に示す。

表Ⅱ6.11-1　測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
17α-エストラジオールのジメチル誘導体化物	227	300
17β-エストラジオールのジメチル誘導体化物	300	227
エチニルエストラジオールのジメチル誘導体化物	227	324
［サロゲート物質］		
17β-エストラジオール-d_3のジメチル誘導体化物	303	
17β-エストラジオール-d_4のジメチル誘導体化物	304	
［内標準物質］		
クリセン-d_{12}	240	

b)　検量線[16]

標準混合液 A（各 1.0μg/mL アセトン溶液）を 0～50μL の範囲で段階的に採り、これらにサロゲート標準液（1.0μg/mL アセトン溶液）50μL を添加し[3]、窒素を吹き付けて乾固する。以下、(4)b)②以降の操作を行い、ジメチル誘導体化処理を行う。得られたヘキサン溶液は窒素を吹き付けて 0.1～0.5mL まで濃縮する。この 2μL を GC/MS に注入し、各対象物質（ジメチル化物）とサロゲート物質とのピーク面積比から検量線を作成する。

c)　試料の測定

検量線作成後、操作ブランク試験溶液、試験溶液及び添加回収試験溶液を注入して測定を行う。一定時間ごとに検量線用の中間濃度の標準液を注入し、期待値の 15%以内の変動であることを確認する。もし、15%を越えていれば GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を再開する。

d)　同定、定量及び計算

①　同定

対象物質（ジメチル誘導体化物）の定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と±20%以内の差で合っていれば[17]、物質が存在していると見なす。

②　定量

得られた各対象物質とサロゲートとのピーク面積比から検量線により検出量を求め、次式により試料中の濃度を計算する[18]。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g/kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{試験溶液量}(\text{mL})}{\text{注入量}(\mu\text{L})} \times \frac{1}{\text{W}(\text{g})} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(15)　GC カラムの条件は、17*α*-エストラジオールと 17*β*-エストラジオールが完全に分離するように設定する。

注(16)　標準液を誘導体化した溶液は、一度作成すれば多数回使用できるように、10 倍量のレベルで調製することとした。従って最終処理液は 0.1～0.5mL となっている。このものは安定であり、冷蔵庫内に保管すれば半永久的に使用可能である。

注(17)　17α-エストラジオールの m/z 300 は、環境試料中に 17α-エストラジオールでないピークが認められるので、m/z 227 により定量すること。17β-エストラジオールの m/z227 のピーク面積には、サロゲートからの寄与があるので全く使用できない。

注(18)　内標準として使用したクリセン-d_{12}（m/z240）との比で定量すると過小に定量されることがある。これは、検量線用試験溶液ではクリセン-d_{12} のピークにテーリングが見られる（ピーク面積が小さくなっている）が、実試料ではマトリックス効果のためテーリングが解消され（ピーク面積が大きくなる）、一方対象物質及びサロゲートのジメチル誘導体のピークは両者共左右対称のきれいなピークを与えるためである。

(6)　分析法フローシート

a)　前処理

b)　試験溶液の調製

試料抽出物
1mol/L水酸化ナトリウム－メタノール溶液0.5mL
乾燥
水浴50℃中　窒素吹き付け
ジメチル硫酸0.5mL
混合
スパーテルを用いてKD濃縮管の内面に付着している固形物をすりつぶし、
ジメチル硫酸と十分接触させる。
放置
室温　30分間
1mol/L水酸化ナトリウム－メタノール溶液　液量5mLとなるように
水　液量8mLとなるように
加熱
水浴　70℃　1時間
放冷
内標準液B（クリセン-d_{12}0.0005μL/mL（ヘキサン溶液））2mL
振り混ぜ
ヘキサン層
パスツールピペットで分取
脱水
硫酸ナトリウム
濃縮
窒素吹き付け　乾固
ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液(3+17)1mL
フロリジルカラム
フロリジルカートリッジカラムへ負荷。
ジエチルエーテル－ヘキサン混合溶液(3+17)10mLで展開し、
負荷時の分も含めた溶出液8mLを採取。
溶出液
微量用KD濃縮管10mL
窒素吹き付け　乾固
ヘキサン10～50μL　微量用KD濃縮管の内面を洗いながら溶かす
試験溶液
GC/MS測定

6.11.2　エストラジオール類（ペンタフルオロベンジル誘導体化－ガスクロマトグラフ－負イオン化学イオン化質量分析法）

(1)　測定方法の概要

試料にサロゲート物質を添加し、pH5 酢酸緩衝液を含むメタノール溶液で抽出した後、メタノール／ヘキサン分配により、脂質を除去する。これを水に溶解し固相抽出した後、濃縮する。カラムクロマトグラフィー等によるクリーンアップを行った後、ペンタフルオロベンジル（PFB）誘導体化を行う。生成した PFB 誘導体化物をヘキサンで抽出し、フロリジルカラムで精製後、トリメチルシリル（TMS）誘導体化を行う。これを、シリカゲルカラムにより精製し、ガスクロマトグラフ負イオン化学イオン化質量分析計（GC/NCI/MS）により定量する。

(2)　試薬

a)　**水**：対象物質を含まないもの

b)　**2-プロパノール**：試薬特級

c)　**ヘキサン**：残留農薬試験用

d)　**アセトン**：残留農薬試験用

e)　**メタノール**：残留農薬試験用

f)　**エタノール**：残留農薬試験用

g)　**ジクロロメタン**：残留農薬試験用

h)　**酢酸エチル**：残留農薬試験用

i)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用

j)　**塩化ナトリウム**：残留農薬試験用

k)　**1mol/L－酢酸緩衝剤**

l)　**臭化ペンタフルオロベンジル（PFBB）溶液**：臭化ペンタフルオロベンジル 1g、18-クラウン 6-エーテル 1g を 2-プロパノールで溶かし 50mL としたもの（この溶液は冷暗所保存で 1 週間安定である）(1)

m)　**フロリジルミニカラム**：市販カートリッジタイプのもの。Sep-Pak Florisil 等がある（備考 1）。

n)　**C18 カートリッジカラム**：市販カートリッジタイプのもの。Sep-Pak Plus C18 等がある（備考 1）。

o)　***N*-トリメチルシリルイミダゾール(TMSI)**：ガスクロマトグラフ用

p)　**標準物質**：17α-エストラジオール、17β-エストラジオール、エチニルエストラジオール（市販標準試薬）

q)　**サロゲート物質**：17*β*-エストラジオール-2,4,16,16-d_4（市販標準試薬）

r)　**標準液**(2)：

①　**混合標準液**：各標準物質の 1000μg/mL のアセトン溶液を調製後、それらを一定量正確にはかり取り混合して、アセトンで希釈したもの。各標準物質濃度がそれぞれ 1μg/mL（標準混合液 A)、0.1μg/mL（標準混合液 B）及び 0.01μg/mL（標準混合液 C）となるように調製する。

②　**サロゲート溶液**：サロゲート物質（17*β*-エストラジオール-2,4,16,16-d_4）の 1000μg/mL アセトン溶液を調製後、0.1μg/mL となるようにアセトンで希釈したもの。

注(1)　本試薬は毒性が懸念されるため取扱いに注意すること。PFBB は催涙性があるので、必ずドラフト内で操作をし、使用済の容器はドラフト内でアルカリ洗浄（水酸化カリウム－メタノール溶液など）により PFBB を分解してから水洗すること。

注(2)　検量線用の標準液は、一度作成すれば多数回使用できるように、10 倍量のレベルで

調製することとした。従って最終処理液は 2mL となっている。このものは安定であり、冷蔵庫内に保管すれば 1 ヵ月程度、使用可能である。

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具

①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット、丸底型 KD 濃縮管等**：使用時にアセトン、メタノール、またはヘキサンで洗浄して用いる。

②　**共栓付遠沈管、ナス型フラスコ、ビーカー、分液ロート、共栓付試験管、カラムクロマトグラフ管等**(5)：使用時にアセトン、メタノール、またはヘキサンで洗浄して用いる。

b)　超音波洗浄器

c)　遠心分離機

d)　振とう機

e)　濃縮器：ロータリーエバポレーター

f)　恒温水槽

g)　マイクロシリンジ。

h)　GPC カラム：GPC による精製を行う場合に用いる。Shodex EV-2000 や PAE-2000 等がある（備考 1)。

i)　高速液体クロマトグラフ：GPC による精製を行う場合に用いる。

j)　ガクスロマトグラフ質量分析計（負イオン化学イオン化法で測定が可能なもの）

6.11.1(3)i)による。ただし、6.11.1(3)②のイオン化法は負イオン化学イオン化法とする。

(4)　前処理操作

a)　前処理

①　湿試料 10g(3)を 50mL の遠沈管に取り、サロゲートを添加し(4)、pH5 酢酸緩衝液(10vol%)を含むメタノール溶液 40mL を加え、30 分間振とう抽出後、2000rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄液を取る。

②　残渣にメタノール 40mL を加え、5 分間振とう抽出して減圧ろ過する。さらに、残渣をメタノール 20mL で洗浄して減圧ろ過する。

③　上澄液とろ液を合わせて分液ロート 200mL に移し、これにメタノール飽和ヘキサン溶液 20mL を加えて振とうして静置した後、メタノール層（下層）を取り、40℃の水浴上で濃縮器を用いて 10mL 以下まで濃縮する。

④　水 200mL に③の濃縮液を加えて超音波洗浄機などを用いて均一に混合し、C18 カートリッジカラムに通水し、水 5mL、ヘキサン 5mL で C18 カートリッジカラムを洗浄する。

⑤　C18 カートリッジカラムにメタノール 5mL を流下させ、溶出液を遠沈管 10mL に受け、窒素を吹き付け乾固する。

⑥　これを、下記に例示する(i)～(iv)のいずれかの方法またはその組み合わせで精製したものを試料抽出物とする(5)。

(i)　ジクロロメタン－ヘキサン(1+1)混合溶液 1mL で溶解し、あらかじめヘキサン 5mL で洗浄したフロリジルミニカラムに負荷する。遠沈管はジクロロメタン－ヘキサン(1+1)混合溶液 1mL で洗い、洗浄液もフロリジルミニカラムに負荷する。ジクロロメタン－ヘキサン(1+1)混合溶液を流下させ、流出液 10mL は捨てる(6)。これに 5%アセトン－ジクロロメタン溶液 5mL を流下させ、溶出液を遠沈管 10mL に取る。窒素を吹き付けて乾固する。

(ii)　10%メタノール水溶液 5mL に溶解し(7)、C18 カートリッジカラムに通す。50%メタノール水溶液 5mL を流下させ、流出液は捨てる。これにメタノール 6mL を流下させ、溶出液を遠沈管 10mL に取る。窒素を吹き付けて乾固する。

(iii)　GPC の溶離液に溶解し、GPC カラムに注入し対象成分が溶出する部分(8)を分取する。これを濃縮し、濃縮物を遠沈管 10mL に移しいれ、窒素を吹き付けて乾固する。
(iv)　その他の方法(9)

注(3)　有姿のまま採取した試料から小石等の異物を除去し均質な状態とし、3000rpm で 10 分間遠心分離して脱水したものを使用する。Ⅱ4.1 により乾燥減量を求めておくこと。湿試料は、3000rpm で 10 分間遠心分離し、脱水したものを使用する。水分含量を求めておくこと。
注(4)　サロゲートの添加量は試料中濃度に応じて 1～5ng の範囲で添加する。塩酸－メタノールとの加熱によって抱合体を分解する場合には、17β-エストラジオール-16,16,17-d_3を使用すること。
注(5)　必要な場合に行う。十分な回収率が得られることをあらかじめ確認しておくこと。本方法では、メチル誘導体化のようにアルカリ分解が使用できないため、この段階で十分に精製をしておく必要がある。
注(6)　対象 3 物質のうちエチニルエストラジオールが最初に 15mL 程度から溶出しはじめるので、最初の 10mL（負荷分も含めて）を捨てる。ここで使用するフロリジルカートリッジは使用前の洗浄はしなくてよい。
注(7)　メタノール 0.5mL に溶解した後、水 4.5mL を加えるとよい。カラムはメタノール 6mL、次いで 10%メタノール水溶液 10mL であらかじめコンディショニングしておく。
注(8)　GPC カラムは対象成分が溶出する時間をあらかじめ確認したものを用いること。例として、PAE-2000（Shodex）を用いアセトン（4.0mL/min）で溶離すると、対象成分は 16～18 分（16.9 分がピーク）付近に、シクロヘキサン－酢酸エチル(1+1)混合溶液（4.0mL/min）で溶離すると、14～17 分（15.1～15.9 分がピーク）付近に溶出する。脂質や硫黄を除去できる。
注(9)　その他の方法には、TLC や HPLC を用いる方法がある。

b)　試験溶液の調製

① 試料抽出物に PFBB 溶液 0.5mL 及び炭酸カリウム約 3mg を加えて密栓し、80℃で 30 分間加熱する。
② 冷却後、水 6mL 及びヘキサン 2mL を加え、激しく振り混ぜて静置する。パスツールピペットを用いてヘキサン層を取る(10)。水層にヘキサン 2mL を加えて激しく振り混ぜて静置し、同様にヘキサン層を取る。
③ ヘキサン抽出液を少量の硫酸ナトリウムをつめたカラムに通して脱水する。遠沈管をヘキサン 5mL で洗浄した洗液も同様に脱水して抽出液に合わせ、窒素を吹き付けて乾固する(11)。
④ これにヘキサン 1mL を加えて溶解し、あらかじめヘキサン 10mL で洗浄したフロリジルミニカラム(12)に負荷する。遠沈管を少量のヘキサンで洗った洗液もフロリジルミニカラムに負荷した後、ヘキサン 5mL を流下させ、流出液は捨てる。
⑤ 酢酸エチル－ヘキサン混合溶液(1+1)5mL を流下させ、溶出液を遠沈管 10mL に採取し、窒素を吹き付けて乾固する。
⑥ これに *N*-トリメチルシリルイミダゾール（TMSI）約 20μL を加え、遠沈管の内面を洗うようにして内容物とよく混合した後、室温で 30 分間放置する。（トリメチルシリル（TMS）誘導体化）
⑦ 反応液にヘキサン 1mL を加えよく混合した後、シリカゲルミニカラムに負荷する(13)。遠沈管を少量のヘキサンで洗った洗液も負荷した後、ヘキサンを流下させ、最初の流出液

5mL を捨てる。

⑧　次いで、ヘキサン－酢酸エチル混合溶液(9+1)5mL を流下させて溶出液を 10mL の遠沈管に取り、窒素を吹き付けにより乾固する。これを、ヘキサン 0.2mL に溶解し試験溶液とする。

c)　操作ブランク試験溶液の調製

メタノール 60mL にサロゲート及び水 5mL を添加したものについて、試料と同様の処理をして得た試験溶液を操作ブランク試験溶液とする。操作ブランク試験溶液から対象物質が検出された場合は、操作ブランク試験値を差し引いて検出値とする。

注(10)　全量を採取する必要はないが、出来るだけ水が入らないように 80～90%採取する。ゆっくり吸い上げると水が入り難い。

注(11)　乾固する操作ではやりすぎによる揮発ロスに注意すること。クラウンエーテルが残るので乾固した状態にはならない。

注(12)　カートリッジは使用直前にヘキサン 10mL で洗浄して使用すること。また、開封後は直ちに乾燥剤の入った清浄なデシケーター内に保管すること。

注(13)　白色結晶（イミダゾール）が生じるが分析上の問題とはならない。

(5)　測定

a)　GC/MS測定条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　ガスクロマトグラフ（GC）

カラム：溶融シリカキャピラリーカラム(内径 0.2mm、長さ 25m、膜厚 0.25μm)

液相：5%　フェニルメチルシリコン

カラム温度：150℃(1min)→(10℃／min)－300℃(10min)

注入口温度：260℃

注入法：スプリットレス法（1 分後パージ、2μL 注入）

キャリヤーガス：He カラムヘッド圧　15psi

②　質量分析部

インターフェース温度：260℃

イオン化法：負イオン化学イオン化法（NCI 法）（1pg の対象物質が十分に検出できるように、装置条件を設定する）

反応ガス：メタンまたはイソブタン

イオン源温度：150℃～250℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

測定質量数：表Ⅱ6.11-2 による(10)。

表Ⅱ6.11-2　測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
17α-エストラジオールのTMS誘導体化物	343	344
17β-エストラジオールのTMS誘導体化物	343	344
エチニルエストラジオールのTMS誘導体化物	367	368
［サロゲート物質］		

17β-エストラジオール-d_4のTMS誘導体化物	347	348

b)　検量線(11)

①　標準混合液 A、B、C を遠沈管 10mL にそれぞれ 500µL はかり採る。これらにサロゲート標準液（0.1µg/mL アセトン溶液）500µL を添加し、窒素を吹き付けて乾固する。

②　(4)b)①～⑧の操作を行い、TMS 誘導体化物とする。ただし、(4)b)⑧の窒素吹き付けによる乾固後、ヘキサン 2mL に溶解する。

④　標準液中のサロゲート物質の濃度が試験溶液中に含まれるサロゲート物質の濃度にほぼ等しくなるようにさらに希釈し、この 2µL を GC/MS に注入し、各対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比から検量線を作成する。

c)　試料の測定

①　検量線作成後、操作ブランク試験溶液及び試験溶液を注入して測定を行う。

②　一定時間ごとに検量線用の中間濃度の試験溶液を注入し、期待値の±15%以内の変動であることを確認する。

③　もし、15%を越えていれば GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を再開する。

注(10)　表Ⅱ6.12-2 の確認イオンは、脱 TMSO のフラグメントが生成するイオン化条件であれば、それぞれ、定量イオン－90（17α-エストラジオールと 17β-エストラジオールは m/z253、エチニルエストラジオールは m/z277、サロゲートは m/z257）を選択できる。エストロンを測定する場合には、定量イオン m/z269、確認イオン m/z270 を使用できる。エストリオールでは、定量イオン m/z431、確認イオン m/z432 などを使用できる。

注(11)　混合標準液及びサロゲート液の濃度は使用する試料の濃度に合わせて調製することが望ましい。

d)　同定、定量及び計算

①　同定

対象物質の TMS 誘導体化物の定量用質量数及び確認用質量数のピークが、検量線に登録された保持時間と±5 秒以内に出現し、確認用質量数と定量用質量数のピーク強度比が検量線測定の強度比と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在していると見なす。

②　定量

得られた各対象物質とサロゲートとのピーク面積比から検量線により検出量を求め、次式により試料中の濃度を計算する。

$$\text{試料濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{試験溶液量}(\text{mL})}{\text{注入量}(\mu\text{L})} \times \frac{1}{\text{W}(\text{g})} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6)　分析フローシート

a)　前処理

b）　試験溶液の調製

試料抽出物
臭化ペンタフルオロベンジル（PFBB）溶液0.5mL
炭酸カリウム0.3mg
加熱
水浴70℃中　30分間
放冷
水6mL
※
ヘキサン2mL
振り混ぜ
激しく
静置
ヘキサン層をパスツールピペットで分取
※　2回繰り返す
ヘキサン層
脱水
硫酸ナトリウム　10mL遠沈管
遠沈管をヘキサン5mLで洗浄した洗液も脱水する
濃縮
窒素吹き付け　乾固
ヘキサン1mL
ヘキサン溶液
フロリジルカラム
フロリジルミニカラムへ負荷。ヘキサン5mLを流下させ、流出液は廃棄する。
ヘキサン－酢酸エチル混合溶液(1+1)5mL
溶出液
遠沈管10mL
窒素吹き付け　乾固
トリメチルシリルイミダゾール20μL　遠沈管の内面を洗うように内容物とよく混合する
放置
室温　30分間
ヘキサン1mL
シリカゲルカラム
シリカゲルミニカラムへ負荷。ヘキサン5mLを流下させ、流出液は廃棄する。
酢酸エチル－ヘキサン混合溶液(1+1)5mL
溶出液
遠沈管10mL
窒素吹き付け　乾固
ヘキサン0.2mL
試験溶液
GC/MS測定

6.12 1,4-ジオキサン

(1) 測定方法の概要

試料に水を加え、振とう、遠心分離を行い、1,4-ジオキサンを水層へ抽出する。活性炭カートリッジに吸着させた後、アセトンで溶出しガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

備考 1 本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(2) 試薬

a) **水**：1,4-ジオキサンを含まないもの。

b) **アセトン**：1,4-ジオキサンを含まないもの。

c) **メタノール**：1,4-ジオキサンを含まないもの。

d) **標準物質（10μg/mL）**：市販標準試薬の 1,4-ジオキサンをメタノールで希釈し 10μg/mL としたもの。

e) **サロゲート物質（10μg/mL）**：市販標準試薬の 1,4-ジオキサン-d_8 をメタノールで希釈し 10μg/mL としたもの。

f) **内標準液（10μg/mL）**：市販標準試薬のフルオロベンゼンまたは 4-ブロモフルオロベンゼンをメタノールで希釈で希釈し 10μg/mL としたもの。

g) **活性炭固相カートリッジカラム**：市販の活性炭固相カートリッジカラム。使用前にアセトン 20mL 及び水 40mL を順に通液してコンディショニングする。

h) **固相カラム**：スチレンジビニルベンゼン共重合体（ポリスチレン樹脂）またはこれと同等の性能を有するものを 0.2～1g を充てんしたもの。使用前にアセトン 20mL 及び水 40mL を順次穏やかに通して洗浄する。

i) **硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用

(3) 器具及び装置

a) **ガラス器具**

① **全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**：使用時にアセトン、メタノール、またはヘキサンで洗浄して用いる。

② **共栓付遠沈管、ビーカー、共栓付試験管**：使用時にアセトン、メタノール、またはヘキサンで洗浄して用いる。

b) **遠心分離機**

c) **振とう機**

d) **固相抽出装置**

e) **アスピレーター**

f) **マイクロシリンジ**。

g) **窒素吹き付け装置**

h) **ガスクロマトグラフ／質量分析計**

① **ガスクロマトグラフ（GC）**

キャピラリーカラム：内径 0.25mm、長さ 30m の溶融シリカ製で、25%フェニル-75%ジメチルポリシロキサンを 0.5μm 程度の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999v/v%）を線速度 20～40cm/sec の範囲に調節して用いる。

カラム槽：40～150℃の範囲で 5℃/min の昇温を行うことができ、測定対象物質の最適分離

条件を設定・制御できるような昇温プログラムが可能なもの

注入口：250℃程度に保つことができるもの

注入部：スプリットレス法により 2 分後にパージオフできるもの。

② **質量分析計（MS）**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

(4) 前処理操作

a) 抽出操作

① 有姿のまま採取した試料から小石等の異物を除去し均質な状態としたもの 20g を 50mL 遠沈管にはかり取り、サロゲート物質（10μg/mL）20μL を添加してよく混合する。

② 水 20mL を加え 10 分間振とう抽出し、2500rpm で 5 分間遠心分離を行い、上澄液をビーカー等適当な容器に移す。この操作を 3 回繰り返し、上澄液を合わせる。

③ 上段にグラスウールを積層した固相カラム、下段に活性炭固相カートリッジカラム(1)からなる連結カラムを固相抽出装置にセットし、②で得られた上澄液を 5mL／分程度で通過させる。

④ ③の連結カラムを水 10mL で洗浄し、上段の固相カラムを外す。活性炭固相カートリッジカラムをアスピレーターで 2 分間吸引した後、3000rpm で 10 分間遠心分離を行い脱水する。さらに、窒素を 30 分間通気し脱水する。

⑤ ④で脱水した活性炭固相カートリッジカラムに通水方向と逆向きにアセトン 5mL を 0.5mL／分程度で通液する。溶出液は硫酸ナトリウム（無水）を用いた脱水カラムにより脱水し試験管等に受ける。これに、内標準物質（10μg/mL）20μg/L を加えて混合し試験溶液とする。必要に応じて窒素吹き付けにより 1mL 程度まで濃縮する。

b) 空試験溶液の調製

① 水 60mL にサロゲート物質（10μg/mL）20μL を添加してよく混合する。

② a)③～⑤の操作を行って得られた溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(1) 回収率が低い場合、活性炭固相カートリッジカラムからの破過が考えられるので、その場合は活性炭固相カートリッジカラムを 2 個直列に用いるとよい。

(5) 測定

a) GC/MS条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① **ガスクロマトグラフ（GC）**

使用カラム：25％フェニル-75％ジメチルポリシロキサンを被覆したカラム（内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.5μm）または同等以上の分離性能をもつもの(2)

カラム温度：50℃(5min)→(10℃/min)→70℃→(40℃/min)→310℃

注入口温度：250℃

キャリヤーガス：純度 99.999v/v%以上のヘリウム

② **質量分析計（MS）**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化電圧：70V

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

測定質量数：表Ⅱ6.11-2 による(10)

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.12-1 測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
1,4-ジオキサン	88	58
［サロゲート物質］		
1,4-ジオキサン-d_8	96	94
［内標準物質］		
フルオロベンゼン	96	70
4-ブロモフルオロベンゼン	174	95

b） 検量線

① 標準物質（10μg/mL）を適宜アセトンで希釈し、0.05～5μg/mL の範囲で段階的に標準液を調製する。

② 各標準液 960μL にサロゲートおよび内標準液各 20μL を添加し、その 1μL を GC/MS に注入する。注入した物質量（検出量）に対するサロゲートと対象物質の面積比を求め、検量線を作成する。

c） 試料の測定

試験溶液 1μL を GC/MS に注入する。内標準物質と対象物質の面積比を求め、試料中の対象物質の検出量を内標準法で求める。

d） 定量及び計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$試料濃度(\mu g/kg) = 検出量(ng) \times \frac{試験溶液量(mL)}{注入量(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(2) DB-WAX など（備考 1）。

(6) 分析フロー

試料
有姿のまま採取した試料から小石等の異物を除去し均質な状態としたもの20g 遠沈管50mL
サロゲート物質（1,4-ジオキサン-d_8 10μg/mL）20μL
※1
水 20mL
振とう抽出
10分間
遠心分離
2500rpm 5分間
※1 3回繰り返す
上澄み
ビーカー等
残渣
廃棄
※2
※2 濁質が多い場合には1μmのガラス繊維ろ紙によるろ過を行ってもよい
活性炭固相抽出
連結カラム※3 5mL/minで通液
※3 上段ーグラスウールを積層した固相カラム
（下段の活性炭カラムへの濁質の流入防止用）
下段ー活性炭固相カートリッジカラム
（対象物質抽出用）
（回収率が低い場合活性炭固相カートリッジは2個直列に連結）
洗浄
水10mL 5mL/分
連結カラム：下段
活性炭固相カートリッジ
連結カラム：上段
廃棄
脱水
アスピレーター2分間吸引
遠心脱水 3000rpm 10分間
窒素ガス通気 30分間
アセトン5mL 0.5mL/分（通液時と逆方向から）
溶出液
試験管等
※4 GC/MS測定の感度が十分に得られる場合は省略可
濃縮
窒素吹き付け
※4
内標準液(10μg/mL) 20μL
試験溶液
GC/MS測定

6.13　フェノール

本分析方法は、フェノールについて記したものである。

(1)　測定方法の概要

試料にサロゲート物質を添加し、塩酸酸性にしたメタノールで抽出する。その抽出液を水酸化ナトリウムでアルカリ性にし、ヘキサンで洗浄後、再度塩酸酸性とし、ジクロロメタンで抽出する。この抽出液を脱水・濃縮して、2-プロパノールに転溶後、ペンタフルオロベンジル（PFB）誘導体化を行う。PFB 誘導体化物をヘキサンで抽出し、脱水・濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）を用いて測定する。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(2)　試薬

a)　**水**：フェノールを含まないもの
b)　**メタノール**：残留農薬試験用
c)　**ヘキサン**：残留農薬試験用
d)　**ジクロロメタン**：残留農薬試験用
e)　**2-プロパノール**：試薬特級
f)　**塩酸**：JIS K 8180 に規定するもの
g)　**水酸化ナトリウム**：試薬特級
h)　**塩化ナトリウム**：残留農薬試験用
i)　**硫酸ナトリウム**：残留農薬試験用
j)　**臭化ペンタフルオロベンジル（PFBB）溶液**：臭化ペンタフルオロベンジル市販品(1)1g 及び 18-クラウン-6-エーテル 1g を 2-プロパノールで溶かし 50mL としたもの（この溶液は冷暗所保存で 1 週間安定である）
k)　**炭酸カリウム**：試薬特級
l)　**フェノール標準物質**：市販標準試薬のフェノール。
m)　**サロゲート物質**：市販標準試薬のフェノール-2,3,4,5,6-d_5
n)　**内標準物質**：市販標準試薬のフェナントレン-d_{10}
o)　**フェノール標準液**：フェノール標準物質 100mg をメタノール 100mL に溶かし 100mL としたもの(2)から調製する
　①　**フェノール標準液(2μg/mL)**：フェノール標準液(1mg/mL)1mL をメタノールで適宜希釈し 2μg/mL としたもの。
　②　**フェノール標準液(20μg/mL)**：フェノール標準液(1mg/mL)1mL を 2-プロパノールで 50mL としたもの。添加回収試験用に用いる。
p)　**サロゲート溶液(2μg/mL)**：サロゲート物質 100mg をメタノールに溶かし 100mL としたもの（1mg/mL）を原液とし、これをメタノールで適宜希釈して 2μg/mL としたもの。
q)　**内標準液(2μg/mL)**：内標準物質（フェナントレン-d_{10}）100mg をヘキサンに溶かして 100mL としたもの（1mg/mL）を原液とし、これをヘキサンで適宜希釈して 2μg/mL としたもの。

注(1)　PFBB は毒性が不明であり、また催涙性が強いため、必ず手袋を着用し、ドラフト内で扱うこと。また、使用済の器具は、付着した試薬をアルカリ液で分解後、洗浄すること。標準試薬の秤量操作などもドラフト内で行い、実験者への化学物質の曝露を

出来るだけ避けること。

注(2)　市販の標準液を用いても良い。

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具

①　**全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等**：使用時にアセトン及びヘキサンで洗浄して用いる。

②　**共栓付遠沈管、分液ロート、ナス型フラスコ、共栓付試験管等**：使用時にアセトン及びヘキサンで洗浄して用いる。

b)　遠心分離機

c)　振とう機

d)　濃縮器：ロータリーエバポレーター

e)　マイクロシリンジ。

f)　窒素吹き付け装置

g)　水浴

h)　ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）

①　**ガスクロマトグラフ（GC）**

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの

カラム：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1～1.5μm の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

②　**質量分析計（MS）**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

電子加速電圧：70V

(4)　前処理操作

a)　抽出操作

①　Ⅱ3.1 で調整した湿試料 1～10g を遠沈管 50mL にはかり取り、サロゲート（2μg/mL）溶液 50μL を加えて十分混合する(3)。

②　1mol/L 塩酸含有メタノール 30mL を加えて 10 分間振とう抽出する。抽出後、2000rpm で 10 分間遠心分離を行い上澄み液を分取し、分液ロート 1L（A）に移す。残渣に 1mol/L 塩酸含有メタノール 20mL を加えて再度振とう抽出及び遠心分離を行い上澄み液を分液ロート 1L（A）に合わせる。

③　これに水 450mL、1mol/L 水酸化ナトリウム溶液 50mL、塩化ナトリウム 100g を加えてよく振り混ぜた後、ヘキサン 100mL を加え 10 分間振とうし、水層を洗浄する。

④　③の水層を、別の分液ロート 1L（B）に移し、6mol/L 塩酸を用いて pH3 以下に調整する。

⑤　ジクロロメタン 50mL を加えて 10 分間振とう抽出を行い、ジクロロメタン層は硫酸ナト

リウムを用いた脱水カラムにより脱水して、ナス型フラスコ 300mL に受ける。この操作を再度繰り返しジクロロメタン層を合わせる。

⑥　ジクロロメタン抽出液をロータリーエバポレーターを用いて 40℃以下で約 10mL まで濃縮して共栓付試験管 20mL に移す。ナス型フラスコはジクロロメタンで洗浄し、その洗液も合わせる。窒素を穏やかに吹き付け、液量を 1mL 程度とする。これに、2-プロパノール 1mL を加え、窒素を穏やかに吹き付けて液量を 1mL 程度とし、ジクロロメタンを 2-プロパノールに置換したものを前処理液とする。

b)　試験溶液の調製

①　(4)(a)で調製した前処理液に、臭化ペンタフルオロベンジル（PFBB）溶液 0.5mL 及び炭酸カリウム 3mg を加えて軽く振り混ぜて密栓し、80℃の水浴上で 30 分間加熱する。

②　放冷後、20%塩化ナトリウム水溶液 6mL を加えて振り混ぜ、未反応の PFBB 溶液を分解する。

③　これにヘキサン 2mL を加えて激しく振り混ぜフェノールのペンタフルオロベンジル（PFB）誘導体化物を抽出する。ヘキサン層をパスツールピペットで取り、少量の硫酸ナトリウムを詰めた脱水カラムを通して脱水し、共栓付試験管 10mL に移す。この操作を再度繰り返しヘキサン層を合わせる。

③　ヘキサン抽出液を窒素吹き付けにより 1mL 以下としたのち、内標準液（フェナントレン-d_{10}）100ng を加え、ヘキサンで正確に 1mL に定容したものを試験溶液とする。

c)　空試験溶液の調製

試料と同量の水を用いて、試料と同時に a)と b)の操作を行い空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(3)　この添加量は、10g 採泥の場合の試料中濃度に換算すると 10μg/kg に相当する。試料中のフェノールのおおよその濃度が分かっている場合は、試料濃度と同程度になるようにサロゲート物質を添加してもよい。その場合、検量線作成標準液の添加量も変更する。

(5)　測定

a)　GC/MSの分析条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

①　**ガスクロマトグラフ（GC）**

使用カラム：5%フェニルメチルシリコン（内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm）

カラム温度：60℃(2min)→(5～20℃/min)(4)→300℃(2min)

キャリヤーガス：ヘリウム、流量 1mL/分（定流量モード）

試料導入法：スプレットレス方式（60sec）

注入口温度：290℃

②　**質量分析計（MS）**

インターフェース温度：280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法

電子加速電圧：70V

イオン源温度：250℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

測定質量数：表Ⅱ6.13.1 による

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質

量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.13-1　測定質量数

測定物質	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
フェノールのPFB誘導体化物	274	65
［サロゲート物質］		
フェノール-d_5のPFB誘導体化物	279	70
［内標準物質］		
フェナントレン-d_{10}	188	184

注(4)　例えば、60℃(2min)→(20℃/min)→130℃→(10℃/min)→210℃→(5℃/min)→260℃→(10℃/min)→300℃(2min)

b)　検量線

①　10mL の共栓付試験管に 2-プロパノール 1mL、フェノール標準溶液(20μg/mL)を適宜希釈し段階的に 0.01～1μg の範囲で添加する。

②　サロゲート 100ng（2μg/mL メタノール溶液 50μL）を加えよく混合する。

③　(4)b)①～③の操作を行い、検量線用試料とする。

⑤　この溶液 1μL を GC/MS に注入し、内標準物質により補正したサロゲート物質とのピーク面積比を用いて横軸にフェノールとサロゲート物質との濃度比を、縦軸にはピーク面積比を取り、検量線を作成する。

c)　測定

検量線と同様に試験溶液（1μL）を GC/MS に注入し、内標準物質により補正したフェノールとサロゲート物質とのピーク面積比から、検量線によりフェノールとサロゲート物質との濃度（重量）比を求める。

d)　定量及び計算

c)で求めたフェノールとサロゲート物質との濃度（重量）比に添加したサロゲート物質の重量を乗じて対象物質の重量を求め、これを試料量で除し、検体中のフェノール濃度を算出する。

また、サロゲート化合物と内標準物質とのピーク面積比を求め、相対感度係数からサロゲート化合物の重量を求め、その回収率を求めておく。

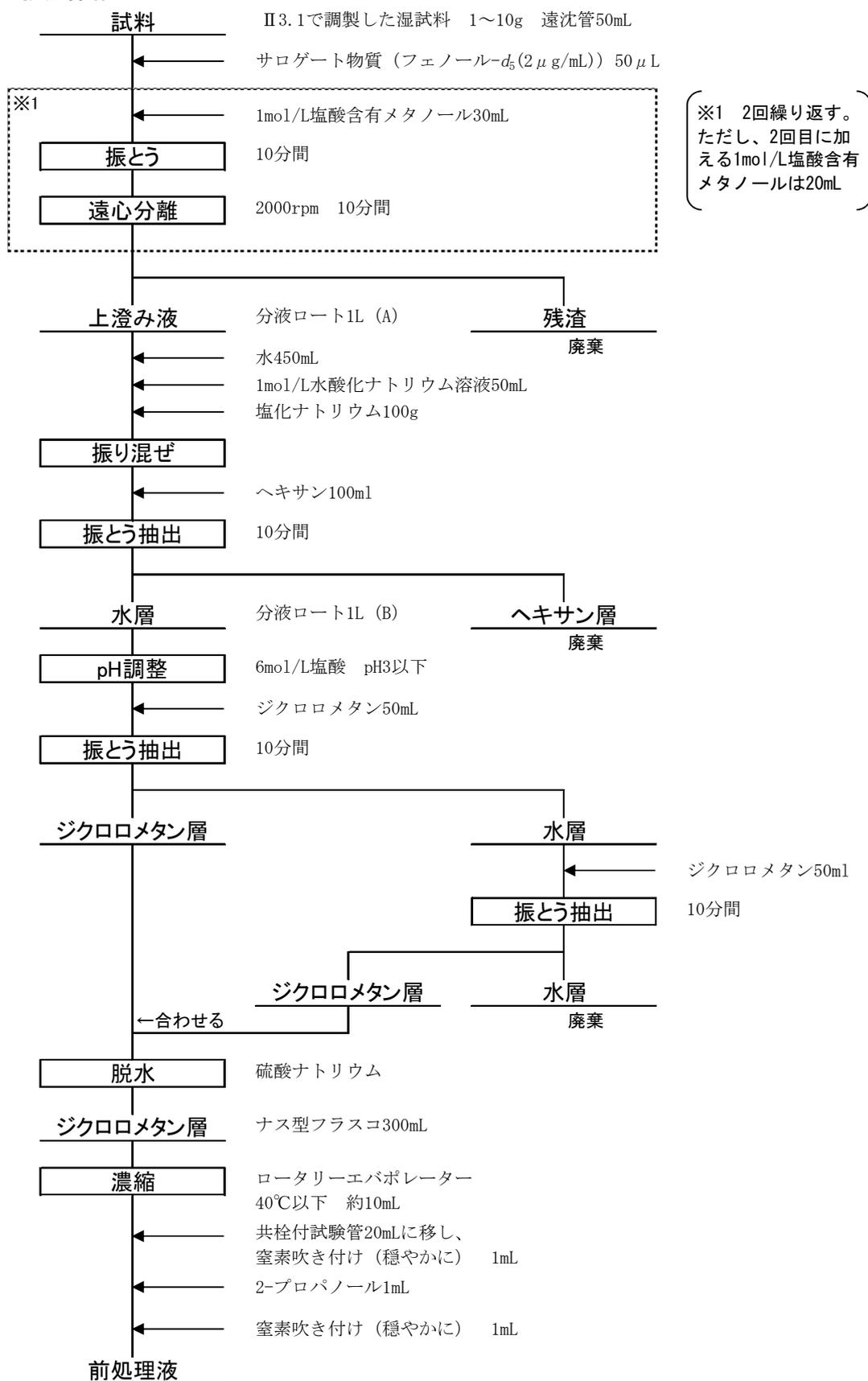
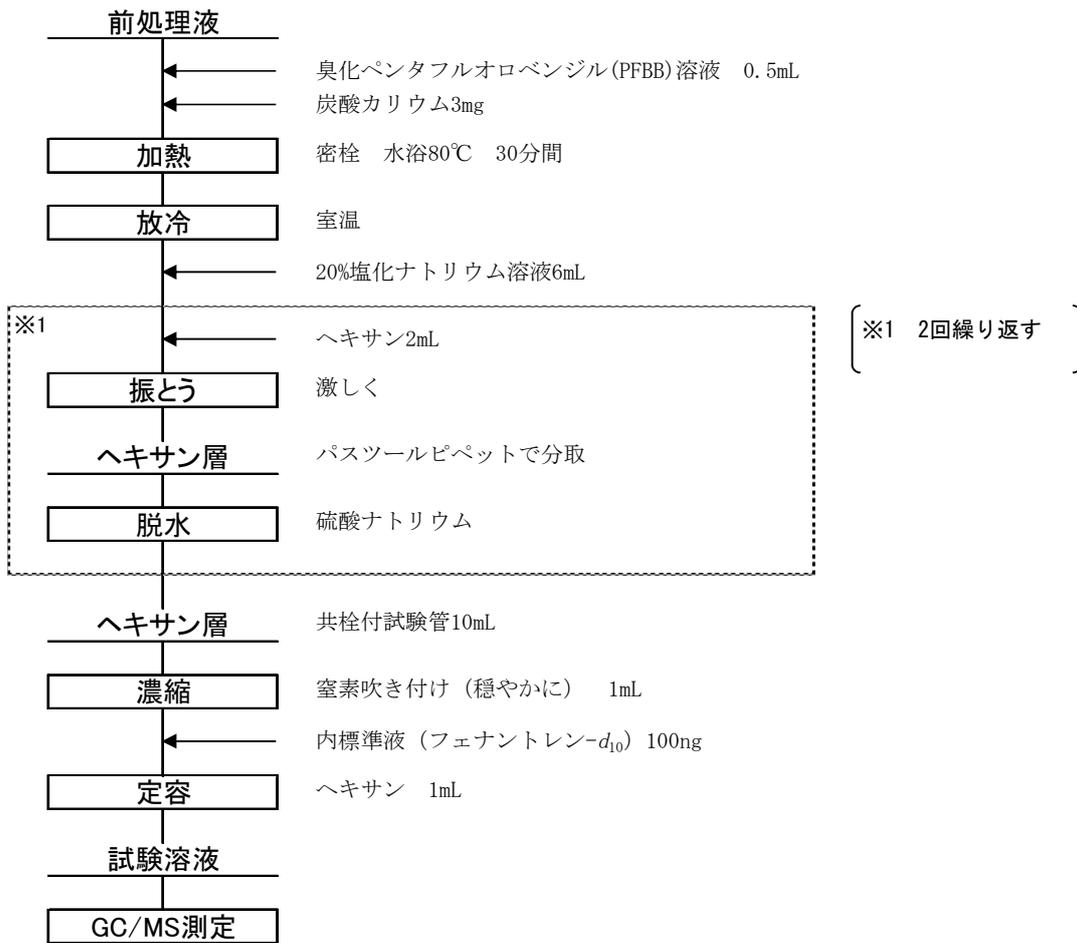
$$\text{試料濃度}(\mu g/kg) = \text{検出量}(ng) \times \frac{\text{試験溶液量}(mL)}{\text{注入量}(\mu L)} \times \frac{1}{W(g)} \times 1000$$

ここで、W ：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

(6)　分析フローシート

a)　抽出操作

b)　試験溶液の調製

前処理液
臭化ペンタフルオロベンジル(PFBB)溶液　0.5mL
炭酸カリウム3mg
加熱
密栓　水浴80℃　30分間
放冷
室温
20%塩化ナトリウム溶液6mL
※1
ヘキサン2mL
振とう
激しく
ヘキサン層
パスツールピペットで分取
脱水
硫酸ナトリウム
※1　2回繰り返す
ヘキサン層
共栓付試験管10mL
濃縮
窒素吹き付け（穏やかに）　1mL
内標準液（フェナントレン-d10）100ng
定容
ヘキサン　1mL
試験溶液
GC/MS測定

6.14　ホルムアルデヒド

(1)　測定方法の概要

試料に水を加え、ホルムアルデヒドを抽出する。これに *O*-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシルアミン（PFBOA）溶液を加えて PFBOA ホルムアルドキシム誘導体化物とし、ヘキサンで抽出後、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）で測定する。

ここで対象とするホルムアルデヒドは遊離状態のもので、結合状態のものは対象としない。

備考 1　本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(2)　試薬

a)　水：ホルムアルデヒドを含まないもの

b)　ヘキサン：残留農薬試験用

c)　硫酸(1+1)：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 1 容を徐々に加えて調製する

d)　塩化ナトリウム：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 250℃以上で 2 時間以上加熱したもの

e)　硫酸ナトリウム：JIS K 8987 に規定するもの

f)　標準物質(1000μg/mL) (1)：市販のホルムアルデヒド標準品

g)　内標準物質（10μg/mL）：ナフタレン-d_8

h)　*O*-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシルアミン（PFBOA）溶液：市販の *O*-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)-ヒドロキシルアミン塩酸塩 600mg を水に溶かして 100mL としたもの

注(1)　ホルムアルデヒド標準品の溶媒がメタノールである場合に底質への添加回収試験でホルムアルデヒドが生成することがあるので、標準溶液の希釈は水で行うこと。

(3)　器具及び装置

a)　ガラス器具

①　全量フラスコ、全量ピペット、パスツールピペット等：使用時にアセトン及びヘキサンで洗浄して用いる。

②　共栓付遠沈管、分液ロート、共栓付試験管等：使用時にアセトン及びヘキサンで洗浄して用いる。

b)　遠心分離機

c)　振とう機

d)　濃縮器：ロータリーエバポレーター

e)　マイクロシリンジ

f)　ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）

①　ガスクロマトグラフ

試料導入部：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの。

キャピラリーカラム：内径 0.25mm、長さ 30m の溶融シリカ製で、5%フェニルメチルポリシロキサンを 0.25μm 程度の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

キャリヤーガス：ヘリウム（99.999vol％）

カラム恒温槽：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの。

② **質量分析計**

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

検出器：選択イオン検出法（SIM 法）が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

イオン源温度：機器の最適条件にする。

イオン化エネルギー：70eV

(4) 前処理操作

a) 抽出操作

① Ⅱ3.1 で調製した湿試料 2g を遠沈管 100mL にはかりとり、水 50mL を加え 20 分間振とう抽出し、2500rpm で 20 分間遠心分離を行い、上澄み液を分液ロート 200mL へ移す。残渣に水 50mL を加え同様に抽出した上澄み液を分液ロート 200mL へ合わせる。

② 抽出液に PFBOA 溶液 2mL 加えて密栓して振り混ぜ、2 時間放置する。

③ 硫酸(1+1)1.6mL を加えて 5 分間振とうした後、分液ロート 200mL に塩化ナトリウム 25g を加えて溶解させる。これにヘキサン 10mL を加えて 10 分間振とう抽出して水層を捨てる。

④ 内標準液 1mL を加えて混合した後、硫酸ナトリウム 2g で脱水したものを試験溶液とする(2)。

b) 空試験溶液の調製

水 100mL を 200mL 分液ロートにとり、a)②～④の操作を行った溶液を空試験溶液とする。空試験溶液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

注(2) PFBOA ホルムアルドキシムは揮発性が高いために、濃縮操作を行うと揮散する可能性がある。

(5) 測定

a) GC/MSまたはGCの分析条件の例

GC/MS の分析条件の設定を行う。GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

① **ガスクロマトグラフ（GC）**

使用カラム：HP-5ms 5%フェニルメチルポリシロキサン(3)
（内径 0.25mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25μm）

カラム温度：50℃(1 分)－(20℃/分)－140℃－(10℃/分)－230℃－(40℃)－310℃

キャリヤーガス：ヘリウム、流量 0.9mL/分（定流量モード）

試料導入法：スプレットレス方式（1 分後にパージ開始）

試料注入量：1μL

注入口温度：250℃

② **質量分析計（MS）**

インターフェース温度：280℃

イオン化法：電子衝撃イオン化法（EI 法）

イオン化エネルギー：70eV

イオン源温度：250℃

検出法：選択イオン検出法（SIM 法）

測定質量数[(4)]：表Ⅱ6.14-1 による

質量分析計の調整：MS に質量校正用標準物質（PFTBA または PFK）を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能｛質量数（m/z）=18～300 程度以上の範囲で 1 質量単位（amu）以上｝等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

表Ⅱ6.14-1　測定質量数

化　合　物　名	測定質量数	
	定量用	確認用
［対象物質］		
PFBOAホルムアルドキシム	181	195
［内標準物質］		
ナフタレン-d_8	136	

b)　検量線

① 水 100mL を入れた 200mL 分液ロートに、ホルムアルデヒド標準物質（1000μg/mL）を適宜希釈[(1)]し段階的に 0.1～1μg の範囲で添加する。

② ①について(4)a)③～④の操作を行った溶液を検量線用試料とする。

③ この溶液 1μL をガスクロマトグラフ質量分析計に注入し、ホルムアルデヒド量を横軸に、内標準物質で補正した PFBOA ホルムアルドキシムのピーク面積比を縦軸に検量線を作成する。

c)　試料の測定

① 検量線と同様に試験溶液（1μL）を GC/MS に注入し、内標準物質と PFBOA ホルムアルドキシムとのピーク面積比を求め、試料溶液中のホルムアルデヒドの検出量を求める。

d)　定量及び計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

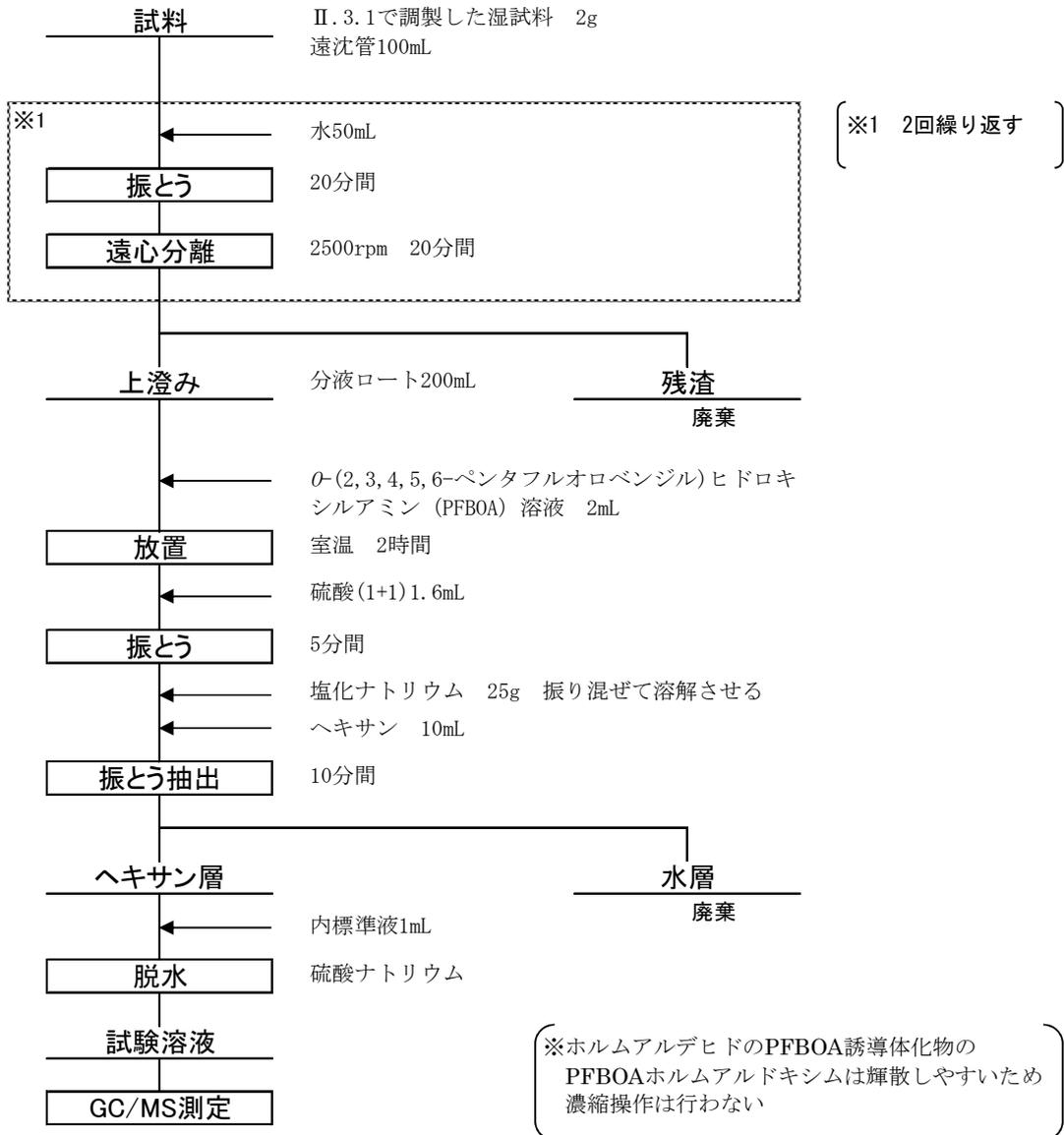
$$\text{試料濃度}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{試験溶液量}(\text{mL})}{\text{注入量}(\mu\text{L})} \times \frac{1}{\text{W(g)}} \times 1000$$

ここで、W　：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

注(3)　DB-5、SPB-5、CP-SIL-5、及び HP-5 等の名称で市販されている（備考 1）。

注(4)　（　）は確認用質量数

(6)　分析フロー

試料
Ⅱ.3.1で調製した湿試料　2g
遠沈管100mL
※1
水50mL
振とう
20分間
遠心分離
2500rpm　20分間
※1　2回繰り返す
上澄み
分液ロート200mL
残渣
廃棄
O-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシルアミン（PFBOA）溶液　2mL
放置
室温　2時間
硫酸(1+1)1.6mL
振とう
5分間
塩化ナトリウム　25g　振り混ぜて溶解させる
ヘキサン　10mL
振とう抽出
10分間
ヘキサン層
水層
廃棄
内標準液1mL
脱水
硫酸ナトリウム
試験溶液
GC/MS測定
※ホルムアルデヒドのPFBOA誘導体化物の
PFBOAホルムアルドキシムは輝散しやすいため
濃縮操作は行わない

Ⅲ　溶出試験

1.　溶出率の算定法

溶出率(%)は次式で求めるものとする。

$$溶出率 = \frac{W_2}{W_1} \times 100$$

W_1：溶出試験に使用した分析試料中の有害物質量（μg）

W_2：溶出試験に使用した混合液の体積に相当する溶出液中に含まれる有害物質量(μg)

2.　総水銀

(1)　概要

この試験は乾燥固形分当たり総水銀含有量 10 mg/kg 以上のものについて適用する。

(2)　試薬

昭和 46 年 12 月環境庁告示第 59 号（以下「告示」という）付表 1　総水銀の測定方法の 1.試薬に準ずる。

(3)　器具及び装置

告示付表 1　総水銀の測定方法の 2.器具及び装置に準ずる。

(4)　試験溶液の調製

① 混合液中に含まれる乾燥固形分の質量と混合液の体積との比(g/mL)が 3/100 になるようにし、かつ混合液量が 500mL 以上になるように、Ⅱ3.1 の湿試料を取り(1)、水を加えて混合液を調製する。調製する容器は測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

② 室温において 4 時間連続して、かき混ぜまたは振り混ぜる。

③ 約 30 分間放置した後、ろ紙 5 種 C を用いてろ過し、ろ液（溶出液）を試験溶液とする。

注(1)　試料は、混合液の体積の約 2 倍の容量の容器に取る。容器は、水銀の溶出や吸着のない材質で、密栓ができる形のものを用いる。

(5)　操作

① 試験溶液について、告示付表 1 総水銀の測定方法の 4.試験操作及び 5/検量線の作成に準じて行い、溶出液に含まれる水銀量を求める。

② (4)①で使用した試料でⅡ5.14.1 に示す総水銀の測定を行い、水銀量（湿試料）(2)と a)で求めた溶出液中に含まれる水銀量とから、1．溶出率の算出法にしたがって水銀の溶出率を計算する。

注(2)　分析試料の水銀濃度が乾燥試料当たりの濃度で示されている場合は、次式にしたがって湿試料当たりの濃度に換算したのち、使用した分析試料（湿試料）中の水銀量を算出する。

$$Hg\,(mg/kg\cdot 湿試料) = Hg\,(mg/kg\cdot 乾燥試料) \times \frac{100-W}{100}$$

ここで、W：分析試料（湿試料）のⅡ4.1 にしたがい求めた乾燥減量(%)